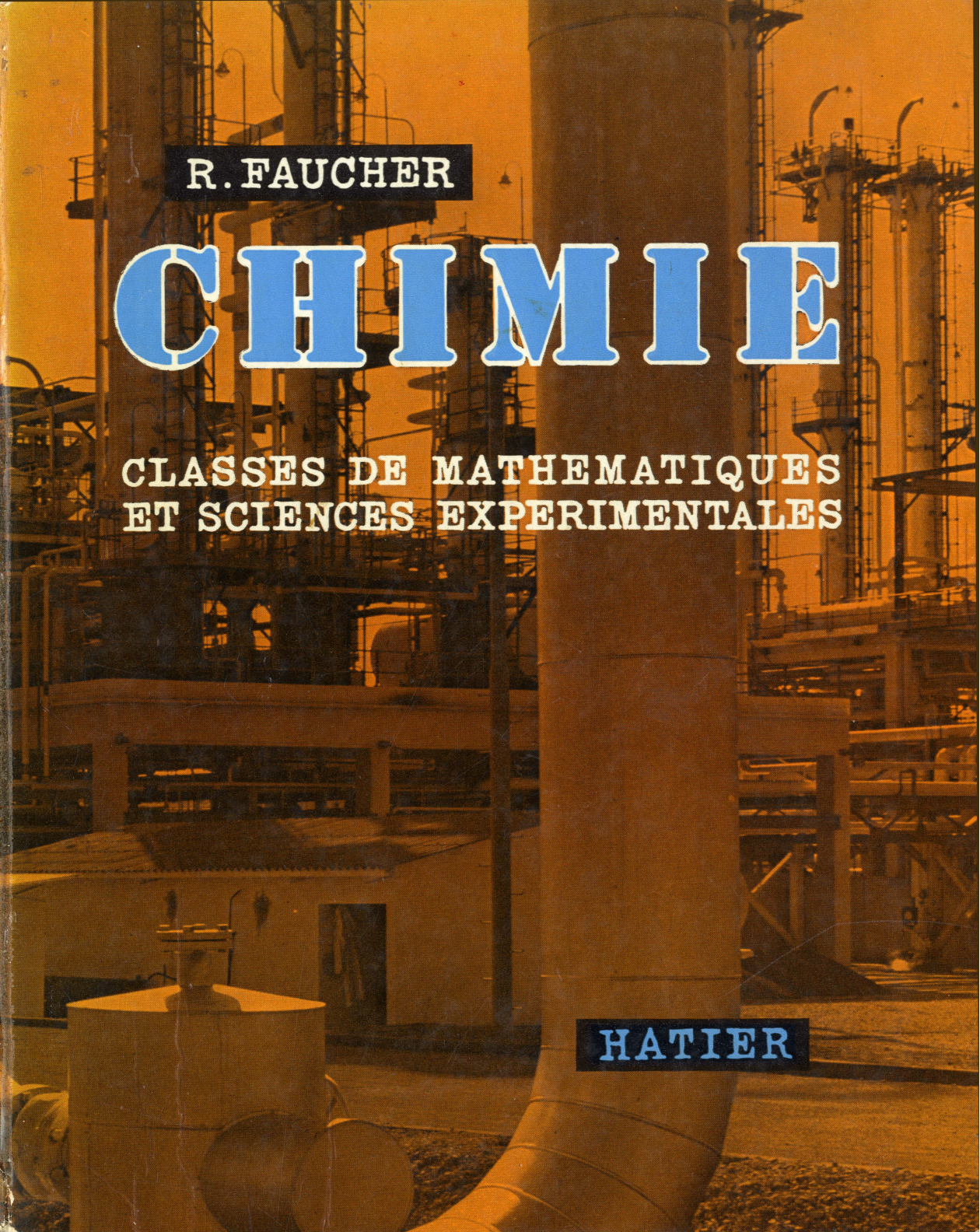


R. FAUCHER

CHIMIE

CLASSES DE MATHEMATIQUES ET SCIENCES EXPERIMENTALES

HATIER

CHIMIE

CLASSES DE MATHÉMATIQUES
ET SCIENCES EXPÉRIMENTALES

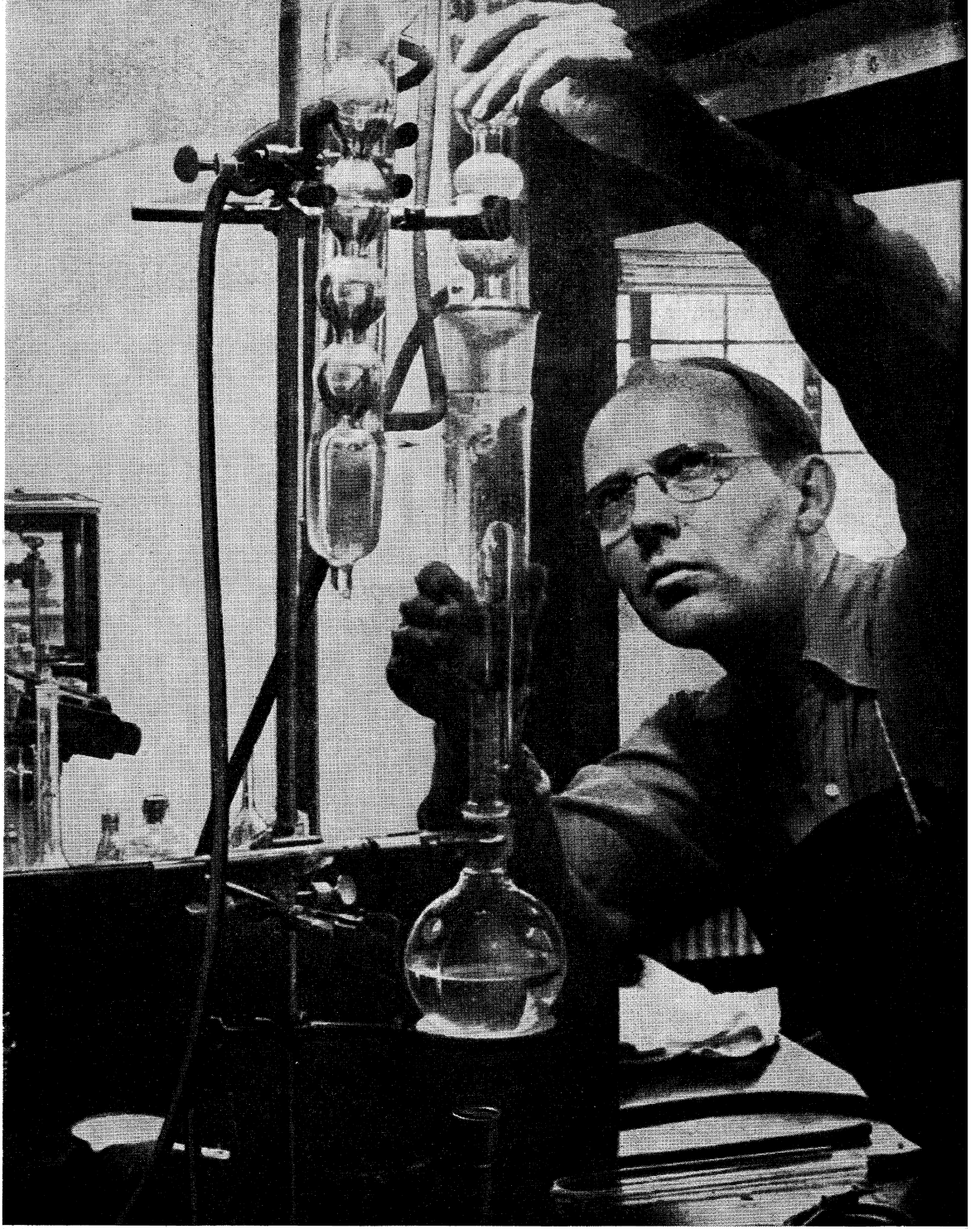


Photo Esso.

Montage, au laboratoire, d'un appareil pour analyse immédiate.

AVERTISSEMENT

Ce *Cours de Chimie* destiné aux élèves de Mathématiques et de Sciences Expérimentales se propose un double but :

— terminer un cycle de trois années d'enseignement par une vue d'ensemble et une mise au point, à la portée des élèves de ces classes, des connaissances actuelles, plusieurs fois effleurées en cours de route, sur la structure des corps purs et sur les réactions auxquelles ils participent;

— ouvrir une fenêtre sur le domaine prodigieusement vaste de la Chimie organique, par l'étude des fonctions fondamentales.

Autour d'un programme classique des questions exigées au Baccalauréat, l'ouvrage peut apparaître aussi comme un livre de transition préparant l'élève à aborder une seconde étude de la Chimie.

***

En **Chimie générale,** la description des procédés de l'analyse immédiate oriente vers le concept de *corps pur,* dont l'abstraction ne doit pas échapper, et de là établit une distinction aussi nette que possible entre *corps simple* et *élément.*

Nous avons consacré un court chapitre à des notions élémentaires mais suffisantes sur la structure des atomes. Nous pensons que, placées ici, ces acquisitions sont mieux utilisables et plus profitables qu'à la fin du programe de Physique. Elles forment, même réduites à quelques pages, une base très stable, capable d'assurer une bonne cohésion à l'ensemble du Cours de Chimie, en particulier pour l'étude des édifices atomiques, l'introduction du nombre d'Avogadro, le remplacement de la notion de valence, devenue trop simpliste au niveau de ces classes, par des idées plus précises. L'élève est ainsi amené peu à peu à comprendre comment l'architecture d'une molécule, point de convergence des méthodes physiques et chimiques, constitue, avec sa figuration symbolique, un des buts essentiels de la recherche.

En **Chimie organique,** toutes les fois que cela a été possible sans longueurs et sans difficultés d'interprétation, nous avons fait appel à l'expérience, pour en tirer le maximum. Mais il faut reconnaître que la méthode n'est pas toujours la meilleure. En particulier, l'établissement, par le raisonnement, des formules développées exige le plus souvent des connaissances beaucoup plus étendues que celles que nous pouvons donner. Elle a toujours suscité de nombreuses confrontations, toujours demandé une accumulation d'arguments « pour » et « contre » dont la discussion fut parfois serrée, et toujours longue, avant d'aboutir à une conclusion. Nous ne croyons pas qu'il soit possible, dans la majorité des cas, d'asseoir une formule développée en une page de logique, basée sur quelques faits chimiques seulement,

tout en respectant, comme il va de soi, une scrupuleuse honnêteté de raisonnement. Ce serait d'ailleurs se passer du concours précieux des méthodes physiques modernes dont les moyens, tout en étant différents de ceux des méthodes chimiques, ont une singulière acuité pour fixer la structure des molécules, et, par là, orienter vers la meilleure formule.

Aussi avons-nous, au début de chaque leçon, indiqué la charpente moléculaire du corps étudié, quand elle est connue. Elle facilite immédiatement l'écriture des réactions et se trouve peu à peu justifiée par les propriétés chimiques. Au total, nous pensons qu'il y a là une économie pour nos élèves. Nous les invitons d'ailleurs, dès qu'une occasion se présente, à réfléchir sur l'évolution, lente ou rapide, d'une science dont les acquisitions doivent être regardées comme provisoires et perfectibles.

Le plan de chacune des leçons de Chimie descriptive est donc assez simple : *propriétés physiques*, structure et stabilité à la chaleur — qui est une propriété physique — permettent de présenter la substance étudiée; suivent les *propriétés chimiques* qui rassemblent en général des réactions de *destruction* (oxygène, chlore, ...) ou de *moindre perturbation* (substitutions, additions, ...) et mettent finalement en évidence une *fonction caractéristique* (carbure, alcool, aldéhyde, ...). Les *préparations* sont reportées à la fin du chapitre; elles comprennent presque toujours, à côté d'une fabrication ancienne, pour ainsi dire traditionnelle, des procédés de synthèse souvent industriels, qui assurent la liaison nécessaire avec les autres parties du *Cours*. La notion de série homologue, si importante, s'introduit naturellement avec les Alcanes; elle n'est jamais perdue de vue par la suite.

Dans le développement accordé à chacune des propriétés de l'individu chimique étudié, nous avons supprimé des questions autrefois classiques, mais dont le temps et les événements ont eu raison; par contre nous n'avons pas hésité à mentionner des applications récentes déjà répandues. De même, dans les activités si intimement liées des labo ratoires et de l'industrie nous avons cherché à présenter des méthodes et des montages actuels, laissant souvent à l'observation de photographies le soin de fixer, chez le lecteur, quelques détails qui auraient alourdi le texte.

***

A côté des succès spectaculaires sur le plan purement matériel qu'elle offre à tous, dans la vie courante, comme dans tous les domaines de l'activité humaine, la Chimie réserve à ceux qui en ont abordé l'étude avec une curiosité sans parti pris, et l'ont poursuivie à la fois avec enthousiasme et réflexion, des satisfactions profondes et durables. Nous serons heureux si certains de nos jeunes lecteurs et amis ont pu trouver, en étudiant leur *Cours de Chimie*, un élan vers ce domaine magnifique où la banale réaction du vinaigre sur le calcaire côtoie la synthèse de l'insuline, et dont l'électron, corpuscule subtil et mystérieux, affirme aujourd'hui l'indispensable unité.

R. F.

CHIMIE GÉNÉRALE

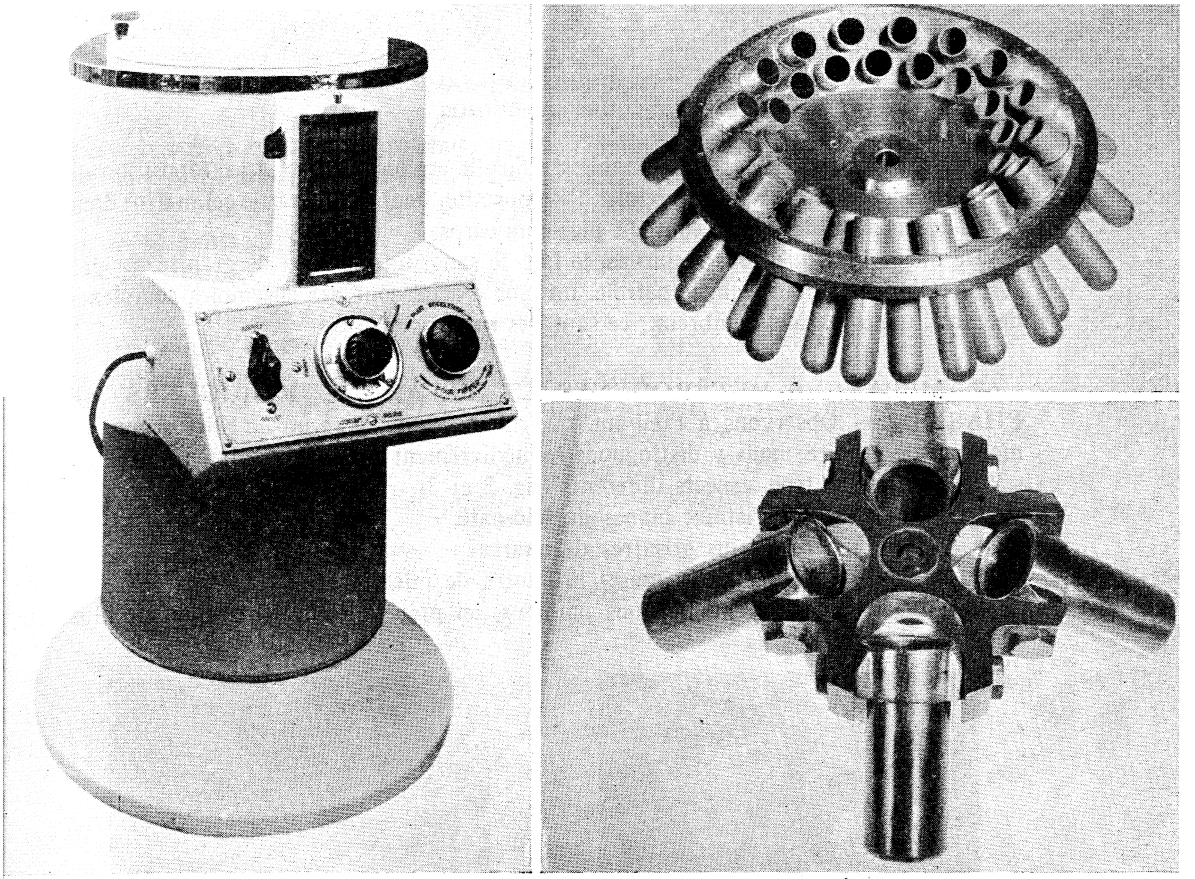
Nous nous proposons les buts suivants :

1. *Reconnaître dans les produits bruts, naturels ou industriels, l'existence d'individualités chimiques ou* **corps purs**; *c'est l'objet de l'**analyse immédiate**.*

2. *Pénétrer la constitution intime des corps purs; elle sera révélée par la **théorie atomique** qui, partant des connaissances actuelles sur la structure des atomes, montre comment sont réalisés les* **édifices atomiques.**

3. *Distinguer certains édifices atomiques bien définis appelés* **molécules,** *en étudiant quelques procédés physiques de **mesure des masses moléculaires**.*

4. *Grâce à la notion de* **valence,** *adopter une **représentation symbolique** des corps purs, qui aboutit à l'établissement des* **formules.**



Photos communiquées par les Établissements Jouan.

FIG. 1. — **A gauche : Vue extérieure d'un *centrifugeur* avec son tableau de commande. A droite : Deux couronnes de *pots* pouvant équiper l'appareil.**

CHAPITRE I

ANALYSE IMMÉDIATE

A. GÉNÉRALITÉS

1. LES MÉLANGES. — En dépit de leur apparente simplicité d'aspect, les substances que nous offre la nature, comme celles que fabrique l'industrie, sont le plus souvent très *complexes*. La plus répandue de ces substances, l'eau de mer, paraît limpide quand elle est prélevée au large, trouble et boueuse parfois quand elle vient du

rivage. Dans ce dernier cas, il est manifeste qu'elle est formée par la juxtaposition de plusieurs constituants; dans le premier, l'évaporation peut en libérer le sel marin; dans les deux cas l'eau de la mer contient plusieurs corps.

De même l'air que nous respirons, le lait, le sang, un morceau de granite, les gaz sortant d'un haut fourneau, le pétrole, un bloc d'acier sont des ensembles complexes de constituants parfois nombreux; ce sont des ***mélanges.***

2. MÉLANGES HÉTÉROGÈNES ET MÉLANGES HOMOGÈNES (ou PHASES). — Observons à l'œil nu, ou, mieux, à la loupe ou au microscope, un morceau de granite; nous y distinguons immédiatement un agglomérat de particules solides présentant trois aspects différents (fig. 2 et 3)

des cristaux blancs de **feldspath**
des grains grisâtres de **quartz**
des paillettes noires brillantes de **mica.**

Par une intervention habile nous pouvons, en prélevant un échantillon de plus

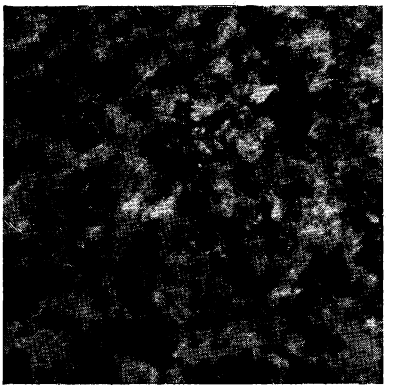


Photo Oria.

FIG. 2. — *Granite vu à l'œil nu.*

Microphoto Doucet (École des Mines de Paris).

FIG. 3. — *Granite, vu au microscope.*

en plus petit, isoler un cristal de feldspath, un grain de quartz, une paillette de mica. Ainsi le bloc de granite qui, de loin, offre l'aspect d'un solide compact, ne présente cependant pas les mêmes propriétés en tous ses points : c'est un exemple de *mélange* ***hétérogène.***

Dans la même catégorie entrent l'eau boueuse d'un ruisseau, les gaz chargés de poussières prélevés dans un gazogène, un morceau de laiton... etc....

Par contre, si dans un vase contenant de l'eau de source limpide nous prélevons en des points quelconques des échantillons du liquide, même très petits, pour en étudier séparément les propriétés, nous ne relèverons jamais de différences entre les caractères des divers prélèvements, si petits soient-ils. Nous savons bien, cependant, que

l'eau de source contient autre chose que de l'eau, en particulier des *gaz* dissous (air) et des *sels* (carbonates de calcium, sulfate de calcium...). C'est bien un mélange, mais il possède mêmes propriétés en tous ses points; on lui donne le nom de *mélange* ***homogène*** ou ***phase.***

Il est aisé de voir que la distinction entre les mélanges hétérogènes et les phases est assez artificielle et fragile.

Le granite, examiné à l'œil, à quelque distance, paraît parfaitement homogène car le pouvoir séparateur de l'œil est incapable de discerner les grains; vu de près, il perd cette qualité. Pour reconnaître les constituants du lait, du sang, l'œil seul ne suffit plus; il faut l'armer d'un microscope.... Aussi doit-on noter que la distinction pratique entre les mélanges hétérogènes et les phases est souvent difficile et toujours provisoire; *elle repose, en définitive, sur l'acuité plus ou moins grande des instruments d'observation qu'on utilise.*

3. BUT ET LIMITES DE L'ANALYSE IMMÉDIATE.

L'analyse immédiate cherche à découvrir et à séparer les constituants des mélanges les plus complexes.

Partant des substances brutes, naturelles ou fabriquées, elle procède en deux étapes :

1. Elle *isole les différentes phases.*
2. Elle *résoud chacune des phases* en ses constituants. Elle n'emploie, pour cela, que des procédés *mécaniques* ou *physiques.*

B. SÉPARATION DES PHASES

Nous examinerons seulement les cas les plus fréquents.

4. SÉPARATION DE DEUX SOLIDES.

a) TRIAGE. — Souvent deux solides mélangés diffèrent par la couleur, la dureté, la densité ou quelque autre qualité physique.

— Le **triage à la main** permet parfois une séparation suffisante (dans les mines : charbon séparé des pierres; dans les carrières : kaolin blanc séparé de la gangue terreuse sombre).

— Le **triage à la pince** est beaucoup plus délicat. Il s'adresse à des fragments de très petites dimensions. PASTEUR[1], ayant fait cristalliser l'*acide tartrique*, reconnut deux sortes de cristaux différant seulement par l'orientation d'une de leurs facettes; il parvint ainsi à séparer patiemment, à l'aide de pinces Brucelles, *l'acide tartrique* « *droit* » de *l'acide tartrique* « *gauche* ».

(1) PASTEUR (v. notice biographique).

— Le **triage magnétique** est praticable dans le cas très particulier où l'une des substances est attirée par l'aimant. Ainsi on parvient rapidement à séparer la limaille de fer et la fleur de soufre préalablement mélangées (fig. 4). Dans l'industrie le procédé est mis à profit pour séparer de leur gangue certains minerais contenant des corps ferromagnétiques. Le minerai brut, pulvérisé, déposé sur une courroie transporteuse, chemine jusqu'à l'autre extrémité (fig. 5). Dans la chute qui suit, l'attraction d'un électro-aimant sur les parcelles ferromagnétiques dévie celles-ci de leur trajectoire verticale. On sépare ainsi la *cassitérite* (minerai d'étain non magnétique) et le *wolfram* (minerai de tungstène, magnétique) souvent rencontrés ensemble.

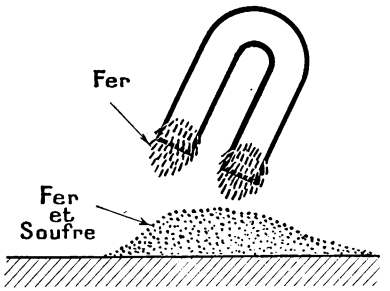


FIG. 4. — *Triage magnétique.*

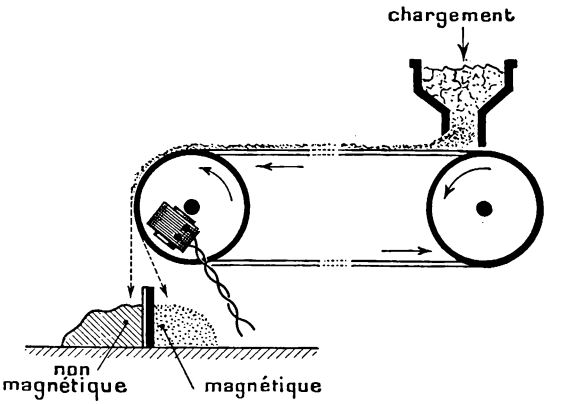


FIG. 5. — *Triage magnétique industriel.*

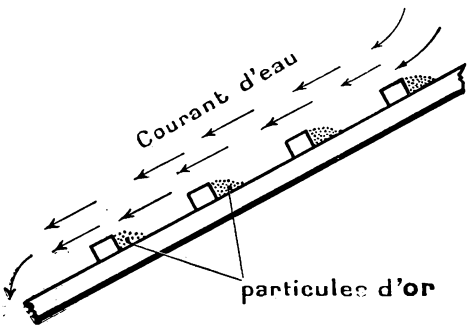


FIG. 6. — *Lévigation.*

b) LÉVIGATION.

Lavées énergiquement par un rapide courant d'eau, les particules les plus denses d'un mélange de solides se déposent et sont moins facilement entraînées que les particules légères. Ainsi dans les mines d'or, les roches aurifères, après broyage, abandonnent leurs parcelles d'or sur des *tables de lavage* (fig. 6). De même, un filet d'eau tombant sur de la pomme de terre râpée sépare la fécule et les membranes cellulaires qui la contenaient.

c) FLOTTAGE.

Le procédé est un des plus importants utilisés pour la préparation des minerais métalliques par enrichissement (*Cours de Chimie de Première*).

Dans une grande cuve (fig. 7), remplie d'un mélange d'eau et d'un autre liquide (huiles spéciales, solutions de quelques sels) on agite énergiquement le minerai brut, réduit en poudre. En même temps on injecte de l'air au fond de la cuve. Pendant le

brassage, certains grains solides, enrobés par le liquide auxiliaire, ne sont pas mouillés par l'eau et, entraînés par les bulles d'air, se rassemblent à la partie supérieure de la cuve, formant une mousse ou écume qu'on peut séparer mécaniquement. Les particules mouillées restent au fond de la cuve. Cette méthode de séparation a pu se généraliser grâce à l'étude et à la mise au point de liquides dont l'addition à l'eau révèle les propriétés « *flottantes* » ou « *mouillantes* ».

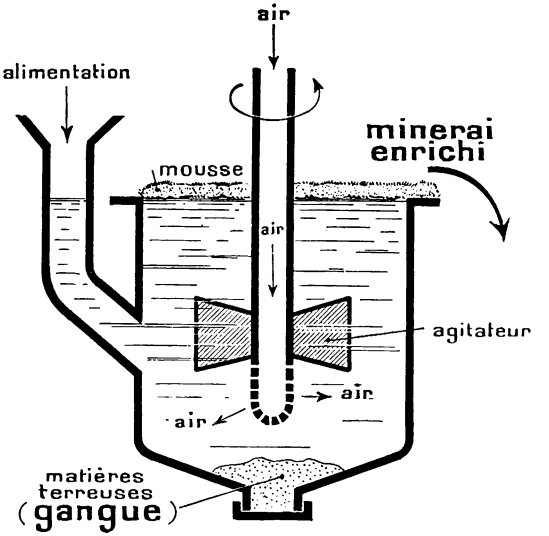


FIG. 7. — *Flottage.*

d) DISSOLUTION SÉLECTIVE.

Expérience : Agitons de la poudre noire, mélange de charbon, soufre, nitrate de potassium, avec un peu de sulfure de carbone (fig. 8 *a*). Laissons reposer le mélange, puis versons un peu du liquide clair dans une soucoupe. Par évaporation apparaissent des cristaux jaunes de soufre orthorhombique (fig. 8 *b*). Le soufre a été dissous *sélectivement*; les deux autres constituants de la poudre noire n'ont pas été altérés.

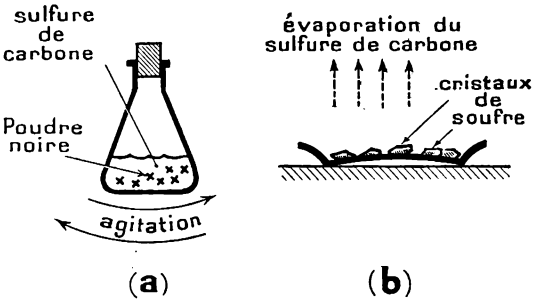


FIG. 8. — *Le sulfure de carbone dissout sélectivement le soufre.*

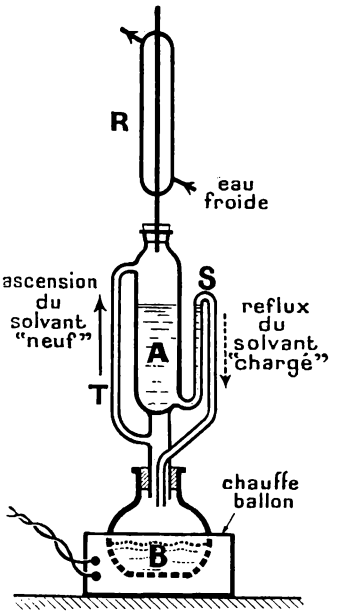


FIG. 9. — *Extracteur de laboratoire.*

Au laboratoire l'opération se pratique généralement dans un **extracteur** (fig. 9). Le mélange solide à traiter est placé dans une ampoule de verre **A.** Le solvant, porté à l'ébullition dans le ballon **B**, s'élève à l'état de vapeur par le tube **T**, se trouve condensé par le réfrigérant **R** et retombe en pluie continue sur les solides qu'il imprègne, à chaud,

se chargeant de la partie soluble. Quand l'accumulation de la solution est suffisante celle-ci peut faire retour en **B** par un tube à reflux **S.** Le solvant *épuise* donc graduellement le mélange traité et les corps dissous, qui ne participent pas à l'ébullition en **B**, s'accumulent dans ce ballon. Le procédé est particulièrement commode pour la séparation des *substances organiques*, en général très solubles dans de nombreux solvants volatils (éther, chloroforme, tétrachlorure de carbone, etc...).

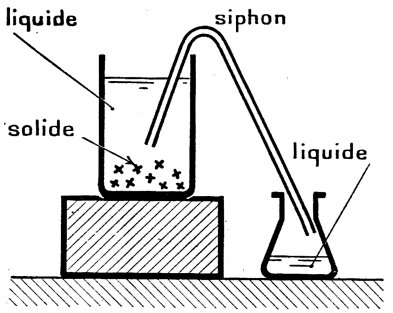


FIG. 10. — *Décantation et siphonnage du liquide.*

5. SÉPARATION D'UN SOLIDE ET D'UN LIQUIDE.

a) DÉCANTATION (fig. 10).

Quand le solide est beaucoup plus dense que le liquide (cas le plus fréquent), on se contente de laisser le mélange au repos : le solide tombe au fond du vase. Le liquide peut alors être siphonné.

b) CENTRIFUGATION.

On accélère beaucoup le dépôt du solide par l'emploi de centrifugeurs (fig. 11). Le tube **T** contenant le mélange est placé dans un « *pot* » métallique articulé autour de l'axe **O** d'une fourchette solidaire d'une couronne qu'un moteur entraîne dans un mouvement de rotation très rapide autour d'un axe vertical **xy**. Au cours d'une telle rotation, toutes les parties en mouvement, y compris le tube et son contenu qui viennent prendre une position presque horizontale, sont soumises à des forces bien supérieures aux forces de la pesanteur qui s'exerceraient sur elles au repos; les particules solides gagnent beaucoup plus rapidement le fond du tube.

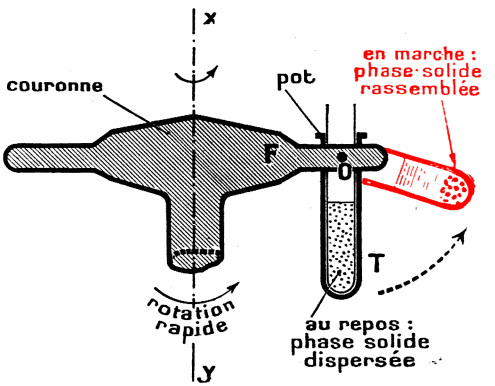


FIG. 11. — *Coupe d'une couronne de centrifugeur.*

A côté des petites centrifugeuses entraînées à la main, les laboratoires possèdent des appareils dont la vitesse de rotation atteint facilement plusieurs milliers de tours par minute. Dans certains centrifugeurs la pesanteur artificielle ainsi créée est plus de 500 000 fois supérieure au poids réel des corps traités. La sédimentation qui aurait demandé plusieurs semaines par décantation simple est effectuée en quelques minutes.

La figure 1 montre l'aspect d'un **centrifugeur** et des couronnes qui peuvent l'équiper.

c) *FILTRATION.*

La filtration, procédé extrêmement courant, emploie habituellement le **filtre à plis** (fig. 12). Pour accélérer l'opération, on peut filtrer à chaud ou en établissant une dépression au-dessous du filtre à l'aide d'une trompe qui maintient un vide partiel dans le vase qui reçoit le liquide (fig. 13). On sépare ainsi le **filtrat** liquide du **résidu** solide.

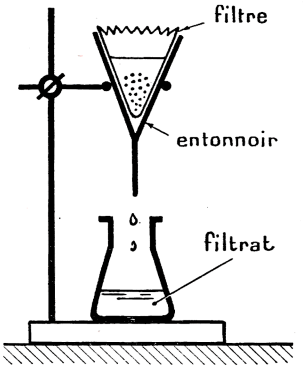


FIG. 12.
Filtration simple.

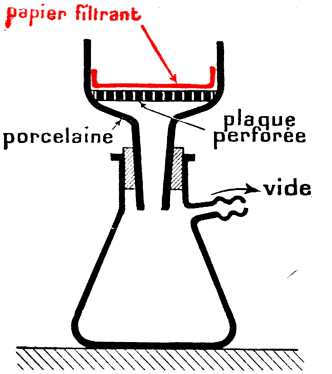


FIG. 13.
Filtration sous pression.

Dans l'industrie l'emploi du **filtre-presse** est très répandu. Un filtre-presse est formé par la juxtaposition d'un certain nombre d'éléments (fig. 14) dont chacun comprend une enveloppe filtrante à l'*intérieur* de laquelle est placée la matière à traiter. Des *plateaux*, déplacés mécaniquement, exercent sur les éléments une forte pression. Le liquide expulsé du mélange traverse le filtre et s'écoule par une *gouttière*.

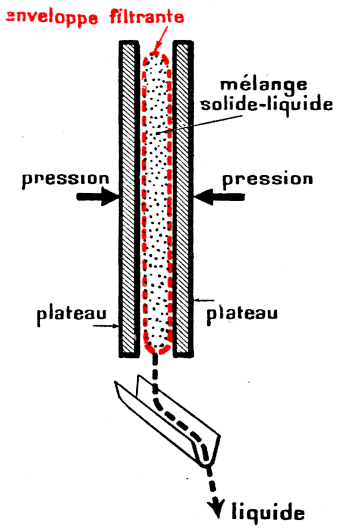


FIG. 14. — *Élément de filtre-presse.*

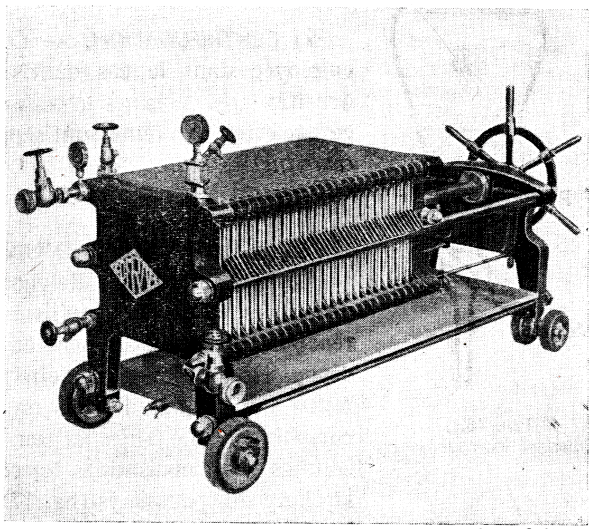


Photo communiquée par les Etablissements Cofram-Seitz.

FIG. 15. — *Un filtre-presse utilisé en brasserie et dans les industries pharmaceutiques.*

Certains filtres-presses industriels, longs de plusieurs mètres, occupent un volume de quelques mètres cubes.

Remarques : 1. On peut combiner la filtration et la centrifugation dans les **essoreuses** où le mélange solide liquide est très fortement appliqué contre la paroi filtrante pendant la rotation.

2. Les matériaux servant à la confection des filtres sont très divers :

— Les substances organiques d'origine *animale* (laine, feutre, ...) conviennent pour les solutions *faiblement acides.*

— Les substances organiques d'origine *végétale* (coton, cellulose, ...) conviennent aux solutions *faiblement basiques.*

— Seules les substances *minérales* (porcelaine poreuse, laine ou coton de verre, amiante, sable, charbon, ...) résistent aux liquides *fortement acides ou basiques.*

Pour des problèmes spéciaux on fait parfois appel à des tissus filtrants en *aciers inoxydables* ou en *matières plastiques* récentes (rhovyl).

6. SÉPARATION DE DEUX LIQUIDES.

a) DÉCANTATION. — Les deux liquides **A** et **B**, en deux phases distinctes sont placés au repos dans un **entonnoir à décanter** (fig. 16). Le plus dense se rassemble au fond de l'ampoule et peut être séparé des l'autre par le jeu du robinet.

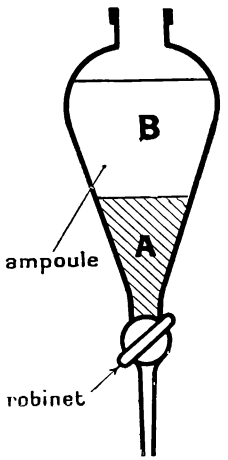


FIG. 16.
Entonnoir à décantation.

b) CENTRIFUGATION. — Cette méthode, déjà décrite, est employée dans le cas où deux liquides juxtaposés ont des densités très voisines (*émulsions* ou *suspensions*). Ainsi les gouttelettes de crème sont séparées du lait dans les *écrémeuses centrifuges.*

7. SÉPARATION D'UN SOLIDE ET D'UN GAZ.

Les gaz industriels doivent souvent être débarrassés des poussières ou fumées qu'ils transportent, avant d'entrer en réaction. Un gaz brut peut être envoyé dans des **chambres de dépoussiérage**, longs couloirs où se déposent les particules ténue des solides. Parfois on facilite ce dépôt par des trajets comportant des *chicanes* ou des *coudes.* Dans les parties courbes des canalisations les chocs contre les parois favorisent la chute des poussières (fig. 17). Un procédé moderne, de plus en plus repandu, consiste à faire circuler le gaz à l'intérieur de tubes métalliques dans l'axe desquels sont disposés des *fils conducteurs* reliés au pôle négatif d'un

générateur électrique (fig. 18). Entre chaque tube et chaque fil est maintenue une *forte différence de potentiel* (20 000 à 50 000 volts). Les poussières, attirées par le fil ou par le cylindre, sont collectées (procédé Cottrell).

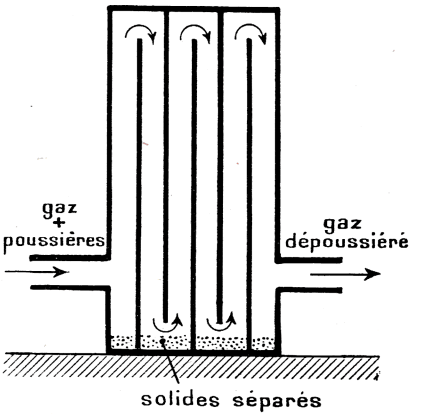


FIG. 17. — *Caisse pour dépoussiérage.*

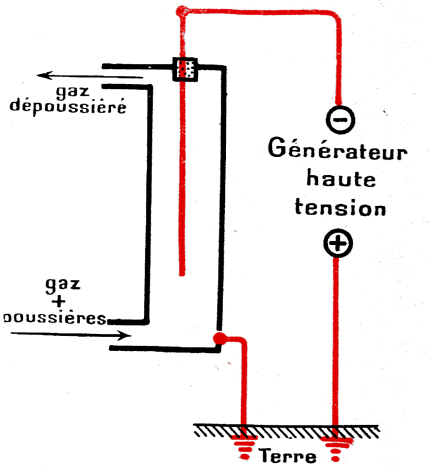


FIG. 18. — *Dépoussiérage électrostatique.*

C. RÉSOLUTION D'UNE PHASE

8. Les moyens déjà décrits, purement *mécanique*, ne permettent pas de résoudre une phase; on doit s'adresser à des procédés *physiques*, utilisant les changements d'état.

Bien qu'en principe ces méthodes soient applicables aux trois types de phases (solide, liquide, gaz), le problème expérimental le plus fréquent est celui de la séparation des constituants d'une *phase liquide*. En effet : une phase solide, à cause de sa rigidité, ne peut être démembrée sous cet état; on procède à la fusion préalable; une phase gazeuse exige des techniques compliquées; il est généralement plus simple de liquéfier le mélange gazeux pour traiter ensuite le liquide.

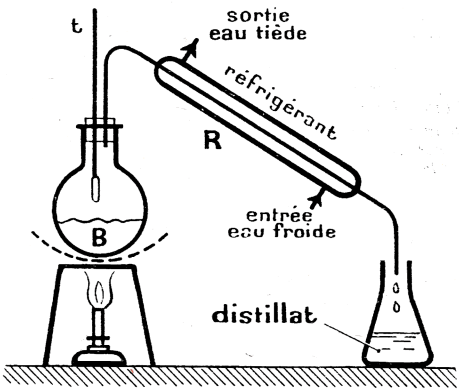


FIG. 19. — *Distillation simple.*

a) DISTILLATION SIMPLE (fig. 19).

La séparation d'un liquide des solides qu'il tient en dissolution est possible grâce au montage de distillation simple. Le liquide, placé dans un *ballon* (laboratoire) ou dans un *alambic* (industrie) est

chauffé jusqu'à l'ébullition qui est ensuite maintenue régulière. La phase vapeur qui en résulte traverse un *réfrigérant* **R** (fig. 19) où elle se condense. Quand la distillation est terminée on retrouve les substances dissoutes au fond du ballon (**résidu**) ; on a séparé le liquide seul (**distillat** ou **condensat**). C'est ainsi que les laboratoires préparent l'eau distillée à partir de l'eau naturelle, grâce à des appareils spéciaux à débit continu.

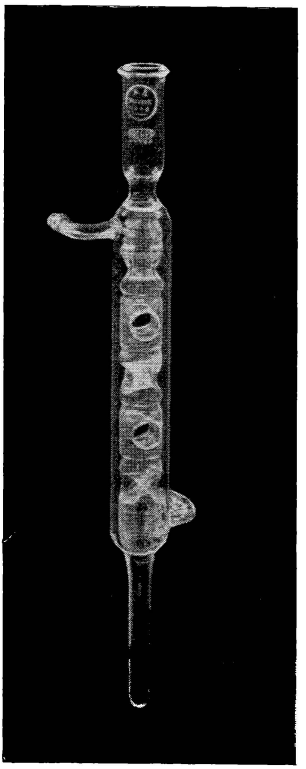


Photo communiquée par les Etablissements S.O.C.A.P.E.

FIG. 20. — **Un réfrigérant.**
On remarque la forme tourmentée du tube intérieur. Une plus grande surface de refroidissement est ainsi offerte au gaz qui le parcourt. La condensation se fait avec un meilleur rendement.

b) DISTILLATION FRACTIONNÉE.

La méthode précédente est en défaut si la phase liquide initiale est formée de plusieurs liquides miscibles, comme c'est le cas de l'*alcool industriel* (eau et alcool) du *vinaigre* (eau et acide acétique), du *pétrole* brut (mélange de nombreux liquides).

Prenons un exemple concret.

Le vinaigre ordinaire contient environ *94 % d'eau* [point d'ébullition normal : + 100 °C] et *6 % d'acide acétique* [point d'ébullition normal : + 118 °C]. Plaçons du vinaigre dans un ballon et chauffons-le; le liquide commence à distiller. Après un moment et *avant la fin de la distillation* examinons la composition du distillat; il contient, par exemple :

95,5 % d'eau
4,5 % d'acide acétique.

Ce résultat est conforme à une règle à peu près générale :

La phase vapeur qui résulte de la distillation d'un mélange de deux liquides est également un mélange. Au début de la distillation cette vapeur est plus riche en constituant le plus volatil que le liquide initial.

Si donc on interrompt l'opération en cours quand une partie seulement du liquide initial a été distillée on obtient :

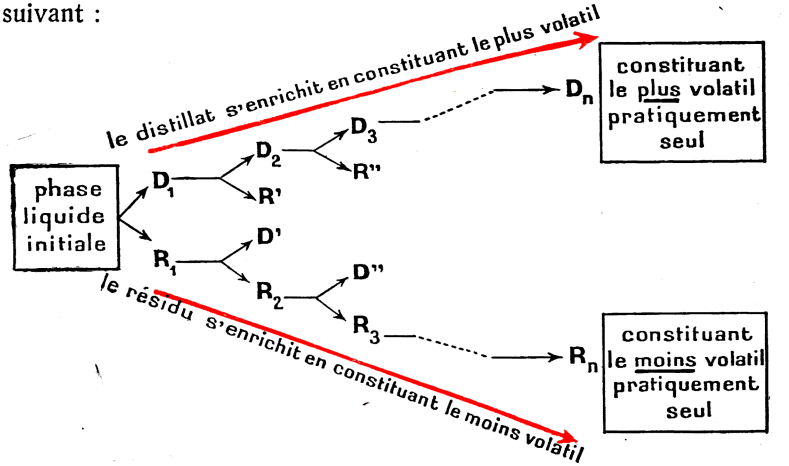
A la sortie du réfrigérant ⟶ un **distillat** D_1 enrichi en constituant **le plus** volatil
Dans le ballon ⟶ un **résidu** R_1 enrichi en constituant **le moins** volatil.

La fraction D_1, soumise maintenant à une nouvelle distillation incomplète, fournit :

D_2 **distillat** encore plus riche que D_1 en constituant *le plus volatil*
R' **résidu** plus riche que D_1 en constituant *le moins volatil.*

Enfin D_2 lui-même peut subir une distillation incomplète... etc....

Une distillation fractionnée comporte donc les étapes successives que résume le schéma suivant :



On peut penser que la séparation ne donnera qu'une quantité infime des liquides représentés par D_n et R_n puisque chaque distillation n'intéresse qu'une *fraction* de ce qui a été recueilli dans la précédente. En fait les distillats **D'**, **D"**... et les résidus **R'**, **R"** ... ne restent pas inutilisés. Rentrant dans le cycle général, il subissent eux-mêmes de nouvelles distillations de sorte que, finalement, après un certain nombre d'étapes, la séparation des deux constituants initiaux est à peu près parfaite.

Les appareils sont précisément conçus pour réaliser simultanément toutes les opérations qui viennent d'être décrites successivement.

1. **Tube à boules** (fig. 21). Ce tube, qui surmonte le ballon **A** où s'effectue la vaporisation, porte plusieurs ampoules ou boules superposées : B_1, B_2, B_3, ... communiquant entre elles par le large canal central **C** et par des tubes à reflux : T_1, T_2, T_3... La boule la plus élevée envoie la vapeur qui la traverse vers un *réfrigérant descendant* **R.** Dès que l'ébullition commence en **A**, la vapeur formée traverse les boules où, en se refroidissant, elle se condense partiellement. Mais le liquide qui en résulte séjourne au

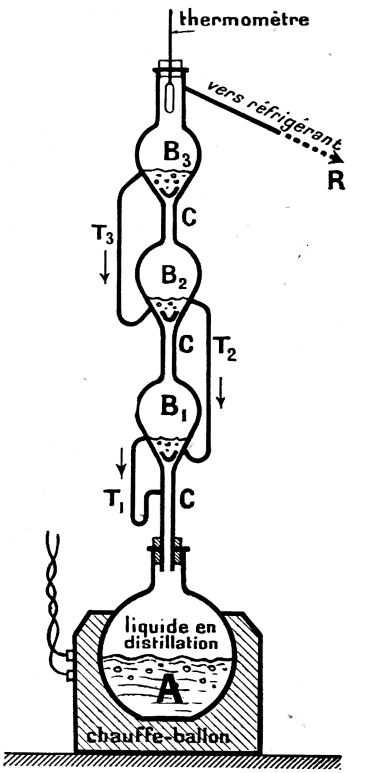


FIG. 21. — *Tube à boules pour distillation fractionnée.*

fond de chacune des boules; il peut en effet très difficilement retomber dans une boule inférieure par le canal **C**, car une soupape (bille de verre ou toile de platine) le retient, et aussi parce qu'il est constamment brassé par la vapeur qui ne cesse de monter.

En somme, chacune des boules est le siège d'une des distillations partielles dont il était question plus haut : la vapeur qui s'en échappe est *enrichie en constituant le plus volatil*; le résidu condensé fait bientôt reflux par les tubes T_1, T_2, ... vers les boules inférieures et rentre dans le cycle. *A chacun des étages on trouve donc un liquide de composition déterminée par la température qui règne à ce niveau de la colonne.* Si les boules sont assez nombreuses (3 suffisent souvent) on recueille en **R** le constituant le plus volatil; en **A** reste le constituant le moins volatil. En haut de la colonne un thermomètre sert à contrôler la température de distillation de la vapeur envoyée au réfrigérant. Son indication permet de régler la chauffe.

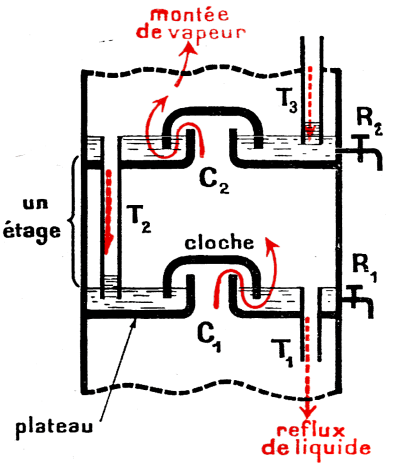


FIG. 22.
Un élément de colonne à plateaux.

2. **Colonne à plateaux** (fig. 22).

Une colonne à plateaux est une sorte de tour, divisée en compartiments ou étages superposés. Chaque compartiment est limité par deux plateaux horizontaux parallèles perforés de nombreux canaux ou *cheminées* C_1, C_2, ... La vapeur qui sort de la chaudière où se trouve le mélange à distiller, traverse les canaux et, grâce aux cloches qui recouvrent ceux-ci, doit barboter dans le liquide condensé sur chaque plateau. Des *tubes à reflux* T_1, T_2 ... permettent aux liquides de rétrograder pendant que des vapeurs s'élèvent. Un étage de la colonne joue donc le même rôle qu'une boule du tube à boules qui vient d'être décrit. Des robinets R_1, R_2, ... permettent, en cours de fonctionnement, de prélever des liquides de compositions variées.

Dans certains modèles les plateaux sont constitués par de simples grilles gaufrées.

Dans d'autres installations on combine la *distillation fractionnée* et la *dissolution sélective*. Pendant le fonctionnement de la colonne les vapeurs qui s'élèvent rencontrent une pluie de solvants convenables dispersés en haut de la tour, ce qui favorise l'élimination de divers constituants du mélange initial (fig. 23).

Les colonnes à plateaux sont des auxiliaires précieux de la chimie moderne. Leur degré de perfectionnement est tel qu'elles réalisent des fractionnements au moins aussi bons que les appareils les plus délicats des laboratoires. Formées d'un grand nombre d'étages aux volumes importants, elles atteignent parfois des dimensions considérables (fig. 23).

La distillation fractionnée, souvent encore nommée **rectification** ou **raffinage,** est d'un emploi constant au laboratoire et dans l'industrie. Grâce à elle, on obtient en particulier :

— la séparation de l'oxygène, de l'azote et des gaz rares de l'air, à partir de **l'air liquide;**

— l'alcool éthylique à peu près pur (à 97 %) [1] en partant des **liquides de fermentation;**

— les très nombreux dérivés des **pétroles;**

— le benzène, retiré des **goudrons** résiduels de la distillation de la *houille.*

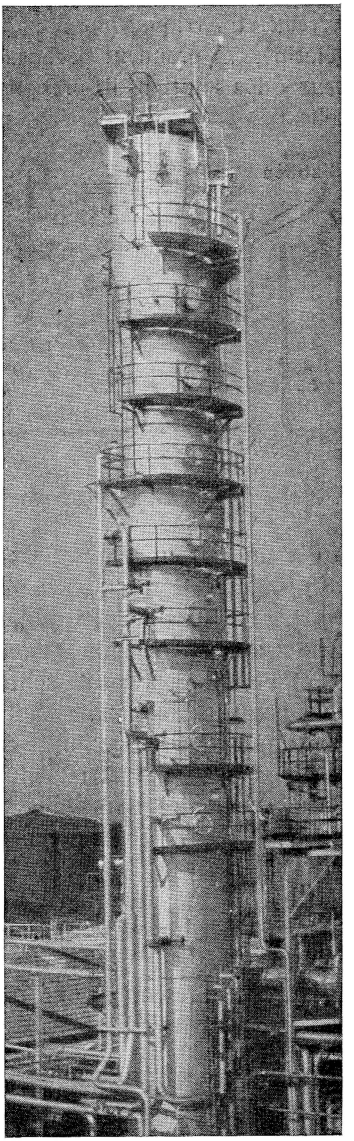
c) CRISTALLISATION FRACTIONNÉE.

Dans cette méthode, on peut, par exemple, profiter de la *différence de solubilité* de deux solides dans le même solvant avec lequel ils forment une phase liquide unique. On chauffe la solution mixte pour la concentrer. Les premiers cristaux qui se déposent par refroidissement peuvent contenir les deux corps dissous, mais ils sont ***plus riches en composé le moins soluble*** que ne l'était la phase liquide initiale. On sépare donc :

— les **cristaux** enrichis en constituant *le moins soluble*

— le **résidu liquide *(eau mère)*** enrichi en constituant *le plus soluble.*

On peut alors continuer systématiquement une progression analogue à la suite des étapes d'une distillation fractionnée. Une séparation de ce genre est parfois fort longue. Elle a permis de belles réalisations de laboratoire : séparation des chlorures de baryum et de radium, séparation des terres rares, par URBAIN [2].



Doc. Cie Fse de Raffinage.

FIG. 23. — **Tour pour distillation fractionnée industrielle.**

Cette colonne à plateaux, de grandes dimensions, sur laquelle on distingue les différents étages est destinée à la rectification des ***huiles de graissage*** *extraites des pétroles.*

En déversant en pluie, en haut de la tour, des solvants appropriés (furfural), on combine deux opérations très importantes de l'analyse immédiate : ***fractionnement par distillation et dissolution sélective.*** *Le rendement industriel est alors excellent.*

(1) La distillation fractionnée d'un mélange **eau-alcool** produit par la fermentation alcoolique ne permet pas d'isoler une phase constituée par de l'*alcool éthylique seul* (alcool **absolu**). On y parvient par d'autres méthodes (chap. X).

(2) URBAIN. Chimiste français (1872-1938).

d) DIALYSE.

On sait que des corps préparés aux cours de réactions chimiques (silice, hydroxydes ferreux et ferrique, alumine, ...) ou rencontrés dans les produits naturels (albumine, gélatine, ...) prennent parfois, par coagulation en présence d'eau, un aspect « *gélatineux* ». En solutions ils présentent des propriétés particulières, analogues à celles de la colle très fortement diluée; on les nomme **colloïdes.** Par opposition on désigne par **cristalloïdes** les substances qui peuvent facilement cristalliser, comme le sucre, le sel.

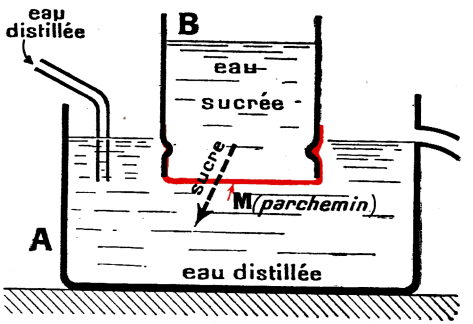


FIG. 24. — *Dialyseur.*

Au premier examen, il n'est pas possible de reconnaître si une solution contient des colloïdes, des cristalloïdes, ou les deux espèces. On parvient cependant à obtenir une séparation efficace par le procédé suivant :

a) Soient deux vases **A** et **B** (fig. 24). Le fond de **B** est constitué par une *membrane de parchemin* ***M.*** Plaçons en **A** de l'eau distillée et en **B** de l'eau sucrée. Après un certain temps l'eau de **A** contient du sucre. *La membrane de parchemin est perméable au sucre, et, en général, aux cristalloïdes.*

b) Reprenons l'expérience en plaçant dans **B** une solution colloïdale d'albumine; la membrane de parchemin se montre *imperméable à l'albumine, et, en général, aux colloïdes.*

c) Pour préparer une solution contenant à la fois un cristalloïde et un colloïde nous pouvons traiter une solution étendue de silicate de sodium par de l'acide chlorhydrique. La solution mixte contenant la silice et le chlorure de sodium étant placée en **B** renouvelons constamment l'eau distillée au contact de l'autre face de la membrane. Tout le chlorure de sodium parvient à traverser celle-ci et peut ainsi être isolé de la silice.

Le procédé est appelé ***dialyse;*** l'appareil est un *dialyseur.* La dialyse est donc possible parce que certaines membranes présentent une perméabilité sélective pour les cristalloïdes.

e) CHROMATOGRAPHIE.

Expérience (fig. 25). Préparons une solution mixte en mélangeant du nitrate de plomb et du nitrate de cadmium; limpide, incolore, elle contient les ions NO_3^-, Cd^{++}, Pb^{++}. Plongeons dans cette solution la pointe d'un bâton de craie ronde, en *plâtre* : une ascension du liquide se produit le long de la craie (fig. 25 a). Après une

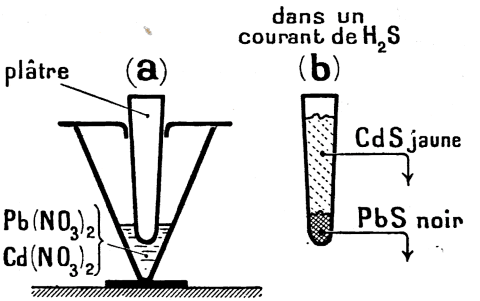


FIG. 25. — *Analyse chromatographique simple, sur colonne de plâtre.*

dizaine de minutes, quand le haut du plâtre est près d'être atteint, retirons le bâton et envoyons sur sa surface un courant gazeux d'*acide sulfhydrique* H_2S. Nous obtenons deux précipités (fig. 25 b) :

à la partie *inférieure*, précipité *noir* de *sulfure de plomb* : **PbS;**

à la partie *supérieure*, précipité *jaune* de *sulfure de cadmium* : **CdS.**

Sous l'effet de forces capillaires, ***les ions Cd^{++} et Pb^{++} ont donc progressé dans le support solide poreux avec des vitesses différentes.***

L'expérience réussit, mais moins nettement, par ascension naturelle du liquide dans une bande verticale de papier filtre ou de papier buvard.

Bien que la séparation des ions soit ici très incomplète, on conçoit qu'elle puisse orienter vers une méthode efficace d'analyse immédiate.

Découverte vers 1900, perfectionnée surtout à partir de 1930, la **chromatographie** est une technique de séparation basée sur le passage d'un mélange homogène liquide à travers une matière poreuse dans laquelle les différents constituants se déplacent avec des vitesses différentes.

On pratique souvent la **chromatographie sur colonne** (fig. 26). Un long tube à entonnoir est garni d'une matière adsorbante[1] comme l'*alumine*, la *silice*, le *talc*, la *magnésie*, le *kaolin*,... convenablement traitée. On verse à la partie supérieure la solution mixte contenant les corps à séparer **A, B, C.** En faisant un vide partiel sous l'entonnoir on accélère la pénétration du liquide dans la colonne : l'expérience montre que **A, B** et **C** sont retenus par l'adsorbant dans des *régions distinctes.* Par un lavage avec un solvant approprié on rend l'étalement encore plus efficace : c'est le *développement du chromatogramme.* On peut enfin soit extraire la colonne adsorbante de son tube pour effectuer une séparation mécanique de **A, B, C** soit prolonger le lavage jusqu'à ce que **C**, par exemple, soit entraîné dans la fiole qui soutient l'appareil (séparation par *élution*).

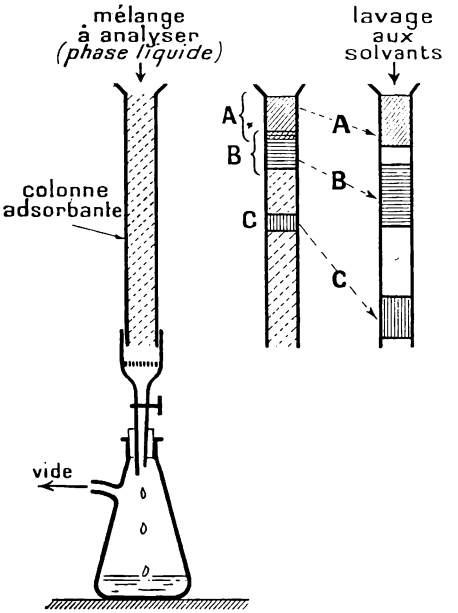


FIG. 26. — *Chromatographie sur colonne.*

(1) Le terme *adsorption* est réservé pour indiquer une *absorption par la surface.*

Le perfectionnement de la méthode a conduit à la **chromatographie à deux dimensions, sur papier** (fig. 27). Un papier poreux (papier filtre spécial) est étalé verticalement, un de ses bords plongeant en permanence dans un solvant contenu dans une gouttière. Une goutte du mélange à analyser est déposée dans un des coins supérieurs, près du pli du papier. Le solvant, cheminant par capillarité, entraîne vers le bas les différents constituants que l'on trouve finalement localisés dans quelques régions **A, B, C, D**. Si, alors, faisant tourner la feuille de 90°, MN devenant horizontal, on répète l'entraînement par un autre solvant, on peut disperser les constituants en A_1, B_1, C_1,... et même, éventuellement, *dédoubler* encore certains d'entre eux, **D** donnant par exemple D_1 et D'_1.

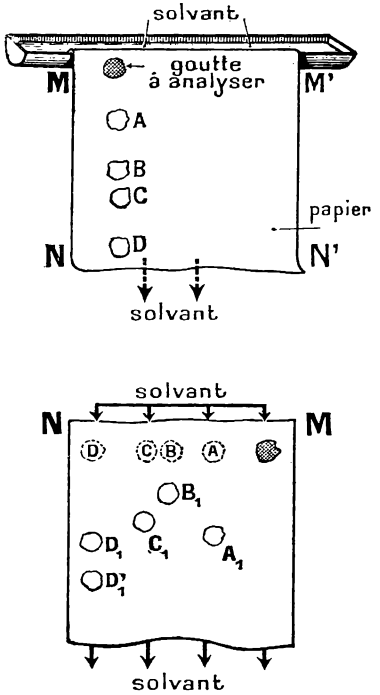


FIG. 27. — *Chromatographie sur papier.*

Bien que de création assez récente, la chromatographie, qui se généralise à de nombreux domaines, a déjà rendu aux chimistes de précieux services pour l'analyse immédiate de mélanges très difficiles à résoudre par les méthodes classiques, surtout quand on dispose seulement de masses *très faibles* de produits à traiter, réduites parfois à des fractions de milligramme!

Portons à son actif, par exemple, la séparation des *hormones*, la purification de la *streptomycine*, utilisée dans la lutte contre la tuberculose.

EXERCICES

1. Citer 5 exemples de mélanges hétérogènes, 5 exemples de mélanges homogènes.

2. Comment séparer les constituants d'un mélange solide, contenant, à l'état pulvérulent :

chloruer de sodium
soufre
fer
carbone

3. Citer 10 sels insolubles dans l'eau.

4. Compléter les définitions :
La dialyse est ....
Un distillat est ....
Un filtrat est ....

5. Pour la distillation fractionnée on emploie souvent au laboratoire le tube à pointes dit « de Vigreux » (fig. 28). Dans l'industrie on trouve des colonnes munies de plateaux à grilles gaufrées (fig. 28). Expliquer le rôle des pointes, le rôle des grilles.

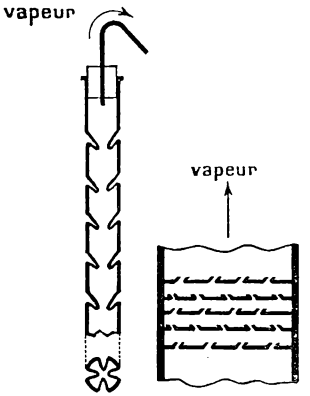


FIG. 28.

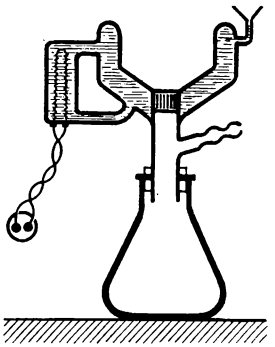


FIG. 29.

6. Schématiser la cristallisation fractionnée par un tableau analogue à celui relatif à la distillation fractionnée.

7. A quoi peut servir l'appareil représenté par la figure 29? Expliquez son fonctionnement.

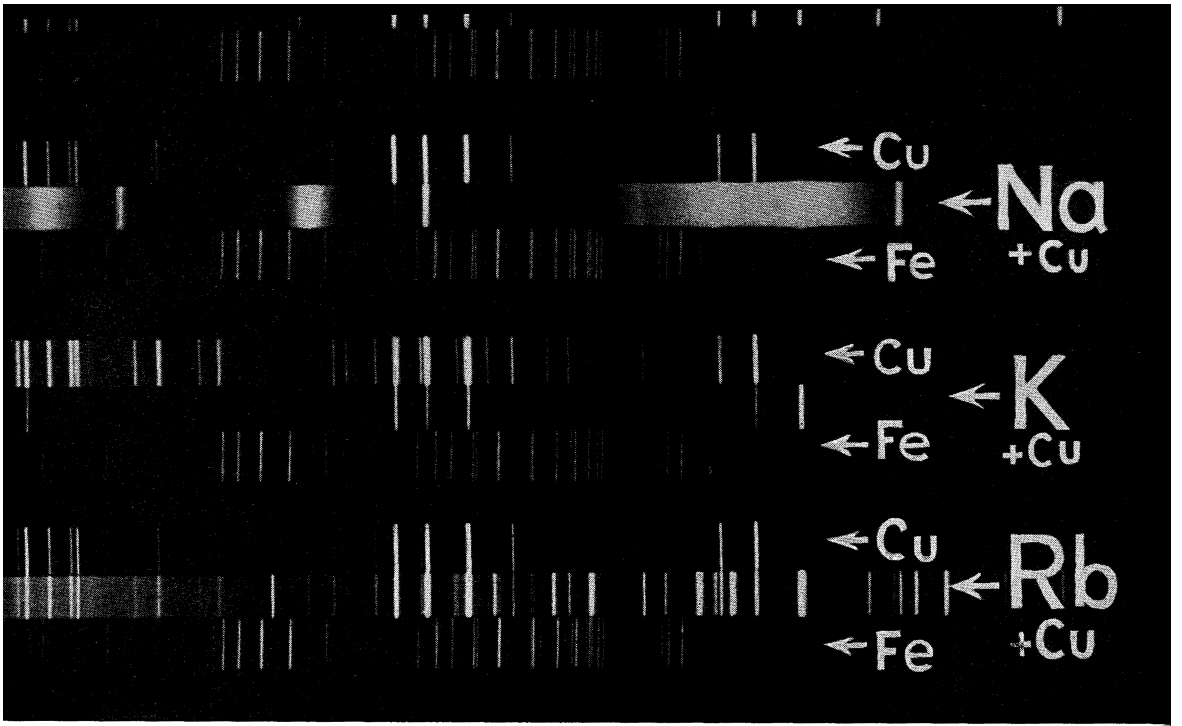


Photo communiquée par M. le Professeur Taboury.

FIG. 30. — **Comparaison partielle des spectres de trois éléments alcalins : Sodium (Na), Potassium (K), Rubidium (Rb).**

L'enregistrement photographique, qui représente la même région spectrale, résulte de la lumière donnée par un arc jaillissant à travers des vapeurs des sels métalliques, sur support de cuivre. Chacun des spectres, à côté des raies caractéristiques de l'élément (Na, K, Rb), *contient donc les raies du cuivre. Il est encadré par un spectre « au cuivre » et un spectre « au fer », dont les raies nombreuses et fines fournissent d'excellents repères.*

Comment se distinguent, dans la région représentée, les spectres du Sodium, du Potassium, du Rubidium?

CHAPITRE II

LE CORPS PUR

9. PREMIÈRE DÉFINITION.

Supposons que nous soyons en présence d'une substance résultant de divers essais de fractionnements qui donnent des portions en tous points identiques. La phase ainsi obtenue est appelée *corps pur* (ou *espèce chimique définie*).

Définition : *Un corps pur est une substance qui résiste à tous les modes de fractionnement de l'analyse immédiate.*

10. IDENTIFICATION D'UN CORPS PUR : CRITÈRES DE PURETÉ.

Affirmer qu'on est en présence de tel corps pur, c'est pouvoir attribuer à chacun de ceux qui sont connus un ensemble de propriétés ou caractères *spécifiques* permettant de le reconnaître, parmi les autres, sans doute ni confusion possibles. A cet égard on distingue :

a) LES CARACTÈRES ORGANOLEPTIQUES, c'est-à-dire : qui tombent immédiatement sous les **sens** du toucher, de l'odorat, de la vue. Soit :

l'*aspect* et l'état physique;
la *saveur*;
l'*odeur*;
la *couleur*, ...

Par des caractères de ce genre la discrimination n'est guère précise.

b) LES CONSTANTES PHYSIQUES. — Ce sont des *nombres* qui traduisent les caractères susceptibles d'être mesurés. Citons :

la *masse volumique* [1],
les *températures des changements d'état* physique : (point de fusion; point d'ébullition normal),
l'*indice de réfraction* des corps transparents,
les *coefficients de dilatation*,
les *chaleurs spécifiques* (à l'état solide, liquide, gazeux),
la *résistivité* électrique,
la *solubilité* dans l'eau ou tout autre solvant,
les *angles dièdres cristallins* formés par les faces planes des substances cristallisées.

La mesure de ces grandeurs, effectuée dans des conditions bien déterminées de température, pression..., donne des nombres fixes : les **constantes physiques** de la substance étudiée. Une liste de constantes physiques constitue donc un « *signalement* » très précis de toute espèce pure.

c) LA COMPOSITION CHIMIQUE. — Dans la plupart des cas il est important de connaître la composition quantitative de la substance étudiée. On pratique pour cela l'*analyse* que l'on contrôle par la *synthèse* si cela est possible. Ces recherches fixent les masses respectives d'autres espèces chimiques déjà définies et bien identifiées qui entrent dans la constitution de celle à laquelle on s'intéresse. Ainsi le chlorure de plomb se révèle, à l'analyse, formé de 25,6 % de chlore et de 74,4 % de plomb, l'un et l'autre déjà reconnus comme deux corps purs.

Un corps pur possède une *composition qualitative et quantitative invariable.*

---

(1) La *masse volumique* est la masse de l'*unité* de volume. Ce terme doit être préféré à celui de masse *spécifique.*

Les constantes physiques et la composition chimique, toujours traduites par des nombres, sont nommées : ***critères de pureté.***

Il faut remarquer que l'identification d'une espèce chimique par ses critères de pureté demande des précautions particulières.

1. Chacun des nombres cités (sauf pour les résultats de l'analyse pondérale) doit être accompagné des *conditions* dans lesquelles s'est effectuée la mesure. Une chaleur spécifique, un coefficient de résistivité, un indice de réfraction dépendent de la température; un point de fusion dépend un peu de la pression.

Voici différentes valeurs de l'*indice de réfraction de l'eau* pour différentes températures (n^D relatif à la lumière jaune du sodium) :

10°	1,33370
15°	1,33339
17° 5	1,33320
20°	1,33300
25°	1,33252
30°	1,33196.

2. Un type quelconque de *verre* possède un indice de réfraction très bien déterminé à une température donnée. Or un verre n'est pas un corps pur mais une *solution solide* particulière. De même on peut mesurer avec précision, à toute température, le coefficient de dilatation d'un alliage métallique, qui est un mélange.

3. Un *mélange* d'acide chlorhydrique (20 %) et d'eau (80 %) bout, sous la pression atmosphérique normale, à la *température fixe de + 110 °C*, avec une *composition constante* pendant toute la durée de l'ébullition [1]. Il existe de même des mélanges qui cristallisent, avec une composition invariable, à une température fixe [2].

4. Tous les corps purs, à l'état cristallisé, peuvent être répartis en un très petit nombre de groupes ou *systèmes cristallins*, chaque système étant caractérisé par des symétries particulières et les valeurs invariables des angles dièdres que font entre elles les faces planes des cristaux du même modèle. Or, plusieurs corps purs différents mais appartenant au même système cristallin présentent des *angles dièdres égaux.* Par contre une même substance définie peut parfois exister à l'état cristallin sous des formes géométriques différentes [3] (cas du *soufre*, de la *silice*, ...). La forme extérieure, même définie par des nombres est donc un caractère très insuffisant pour déterminer un corps pur.

---

(1) Un tel mélange est dit mélange **azéotropique.**
(2) Ces mélanges sont dits : mélanges **eutectiques.**
(3) Les différentes formes cristallines d'un même corps pur sont dites *variétés polymorphiques* ou formes d'**allotropie cristalline.**

5. Enfin, la composition chimique quantitative elle-même, qui semble garantir l'identité d'un corps pur quelles que soient son origine et les méthodes d'analyse qu'il a subies, n'est pas un document infaillible. L'*acétylène* et le *benzène*, par exemple, ont même composition pondérale : 12 g de carbone pour 1 g d'hydrogène [1].

Par ces exemples on voit que pour reconnaître un corps pur avec certitude on ne peut se contenter d'un ou deux arguments, même traduits par des nombres précis; il faut s'entourer, avant de conclure, d'un *faisceau de preuves.* ***C'est donc seulement un ensemble de critères de pureté qui permet d'identifier un corps pur.***

11. LA PURETÉ, NOTION IDÉALE.

1. DOMAINE D'EXISTENCE DES CORPS PURS. — Remarquons tout d'abord qu'un corps pur possède un domaine d'existence en dehors duquel sa considération n'a plus de sens. Ainsi, portées à des températures assez élevées, la plupart des substances définies sont détruites avec formation de nouveaux corps purs. *Exemples* : sous des pressions voisines d'une atmosphère,

- l'*eau* est détruite, partiellement, au-dessus de 2 000 °C;
  l'*acide chlorhydrique* se décompose également vers 1 200 °C;
  le *calcaire* est détruit vers 900 °C, la *glycérine* avant 300 °C.

2. CRITÈRES DE PURETÉ, CRITÈRES PROVISOIRES.

Deux exemples montrent la confiance que nous pouvons accorder aux valeurs numériques des critères de pureté :

a) Azote atmosphérique. — Il y a soixante ans encore, l'azote extrait de l'atmosphère ou préparé par voie chimique était considéré comme un exemple certain de corps pur. Cependant, des mesures précises de masses volumiques fournirent en 1894 les nombres suivants :

Azote *chimique* : masse de un litre : *1,251 g*
Azote *atmosphérique* : masse de un litre : *1,257 g*

Après avoir scrupuleusement éliminé toutes sortes d'erreurs possibles et reconnu que l'azote atmosphérique, dans tous les essais, se révélait *systématiquement* un peu plus dense que l'azote chimique, on dut conclure que l'un au moins des deux gaz était un mélange. Deux savants anglais, LORD RAYLEIGH et W. RAMSAY, reconnurent bientôt que l'azote puisé dans l'atmosphère est effectivement mélangé à plusieurs autres gaz; ceux-ci furent isolés par la suite : *Hélium, Argon, Néon, Krypton, Xénon,*

---

(1) Des substances distinctes mais de *même composition chimique quantitative* sont dites **polymères.**

Radon. Cette discordance sur la 3e décimale de deux nombres voisins (1,251 et 1,257) fut à l'origine de la découverte de certains des *gaz rares* de l'air que nous venons de citer.

b) Eau et eau lourde. — Vers 1930, deux physico-chimistes américains, WASHBURN et UREY, remarquaient que l'eau qui avait séjourné longtemps dans certaines cuves à électrolyse avait une densité *très légèrement supérieure à l'unité* (1,000 034). Ce fut là le point de départ de recherches qui devaient aboutir à une conclusion très inattendue. L'eau dite « *pure* », répondant à des critères si bien connus et si minutieusement déterminés que tous les chimistes en avaient fait l'exemple-type des substances définies, apparaissait comme un vulgaire mélange de deux constituants principaux : une *eau légère* (qu'on a appelé *hydrol*) et une *eau lourde* $\left(\frac{1}{20\,000}\right.$ environ dans le mélange$\left.\right)$.

L'eau lourde a pu être isolée par des méthodes spéciales de l'analyse immédiate. Ses propriétés physiques ont été étudiées avec soin. Voici la comparaison de quelques constantes physiques :

	eau dite « pure » [mélange d'une partie d'eau lourde pour, environ, 20 000 parties d'eau légère]	**eau lourde**
Point de fusion normal	0 °C (*par définition*)	+ 3,82 °C
Point d'ébullition normal	100 °C (*par définition*)	+ 101,42 °C
Indice de réfraction (raie D du sodium).	1,333	1,328
Masse volumique à + 20 °C . . .	0,99826 g/cm³	1,1056 g/cm³
Maximum de densité	à + 4 °C	à + 11,6 °C

La très faible proportion de l'eau lourde dans l'eau « *pure* » ordinaire ne permet pas d'observer, dans les conditions habituelles, une variation de la température pendant la fusion ou pendant l'ébullition de ce mélange.

On a dit que la découverte de l'eau lourde est un « triomphe de la 6e décimale ». Ceci nous invite à conserver une certaine prudence dans la définition d'un corps pur. Nous comprenons que la notion pratique de pureté dépend, en définitive, de la précision plus ou moins grande des mesures physiques, elles-mêmes constamment perfectionnées avec les méthodes et les appareils.

3. *DIFFÉRENTS DEGRÉS DE PURETÉ.*

La pureté apparaît ainsi comme un état extrêmement probable, mais jamais absolument certain. C'est ce qui justifie le langage suivant, couramment employé :

— ***pureté technique*** **:** Une substance est dans cet état si elle peut servir aux usages *industriels* sans que les corps étrangers qu'elle contient soient une gêne dans les réactions auxquelles elle doit prendre part.

— ***pureté chimique*** : Un corps est dit chimiquement pur si aucun corps étranger ne peut être décelé par les moyens de l'analyse *chimique* (réactions analytiques spécifiques).

— ***pureté physique*** : Si une substance, soumise aux essais les plus sensibles de l'analyse *physique* (spectrographie par exemple) ne se révèle pas un mélange, elle est dite physiquement pure.

— ***pureté nucléaire*** : Pour les besoins des appareils libérant de l'énergie nucléaire (piles atomiques) il a été nécessaire d'obtenir un degré de pureté encore jamais atteint dans l'industrie ou même au laboratoire. Le contrôle s'effectue par un dosage d'impuretés éventuelles à des teneurs inférieures à un millionième.

Conclusion.

La définition du corps pur, proposée au début de cette étude, doit donc être revisée. Un corps peut être déclaré pur seulement tant qu'on n'a pas réussi à montrer qu'il est un mélange; un contrôle de pureté résulte donc d'expériences aux résultats négatifs.

La pureté d'une substance chimique est un état idéal dont on peut s'approcher par des méthodes de plus en plus perfectionnées. Elle peut avoir, dans certains cas, le caractère d'une ***extrême probabilité****, elle n'a jamais celui d'une certitude.*

12. CLASSIFICATION DES CORPS PURS : CORPS COMPOSÉS; CORPS SIMPLES.

Appliqués aux mélanges, les procédés de l'analyse immédiate se proposaient seulement la séparation des espèces chimiques définies. Les moyens utilisés, relativement peu énergiques, étaient des moyens mécaniques ou physiques.

Un corps pur peut être parfois soumis à des actions plus brutales. Ainsi on peut envisager :

une très forte *élévation de température*;
l'action du *courant électrique* (électrolyse);
une attaque par *réactif chimique*....

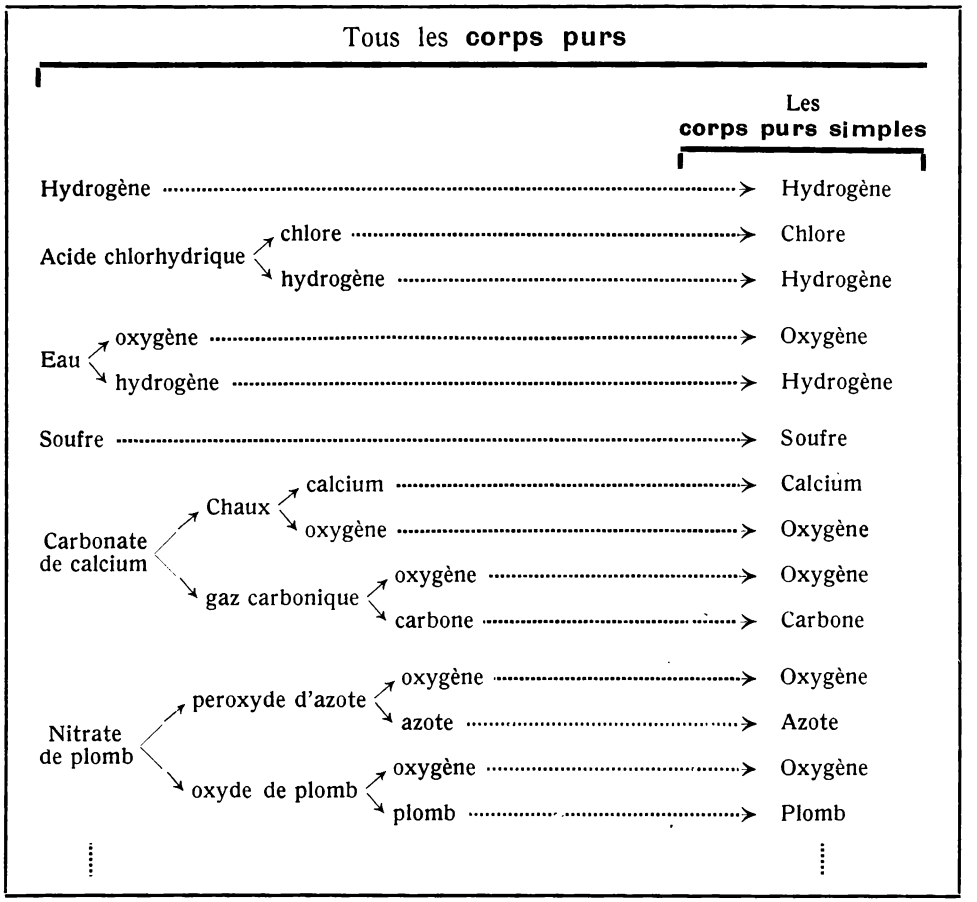
Supposons donc que nous puissions soumettre l'ensemble de *tous* les corps purs connus à de telles épreuves. Certains seront détruits; d'autres non. Très schématiquement nous pouvons représenter l'ensemble de ces opérations par quelques exemples.

Le signe $\rightarrow$ indique : « *ne se laisse pas détruire et donne* »....

Le signe $\nearrow\!\!\searrow$ indique : « *est détruit avec formation de ...* ».

Parmi tous les corps purs, les corps purs qui se laissent détruire sont appelés **corps purs composés.** *Exemples : eau, chaux, oxyde de plomb....* Les corps purs qui résistent sont appelés : **corps purs simples.** *Exemples : soufre, hydrogène, azote, plomb...,*

Le tableau suivant résume cette distinction



Les corps purs composés sont *très nombreux.* On en a identifié probablement plus d'un million et on estime que chaque année en ajoute plusieurs milliers à cette liste déjà très longue. La découverte d'un corps pur composé est donc une opération presque banale.

Les corps purs simples sont *peu nombreux.* On en connaît, à l'état stable, c'est-à-dire susceptibles d'être isolés et étudiés, moins de *trois cents.* La découverte d'un nouveau corps pur simple est une acquisition importante de la Science.

13. L'ÉLÉMENT CHIMIQUE.

Il importe de bien comprendre la distinction entre les termes : *corps simple* et *élément* chimique.

1. NOTION EXPÉRIMENTALE D'ÉLÉMENT (fig. 31 *a* à *e*).

Soit un copeau de *cuivre*, métal rouge, défini par l'ensemble de ses caractères physiques. Il appartient à la classe des *corps purs simples*.

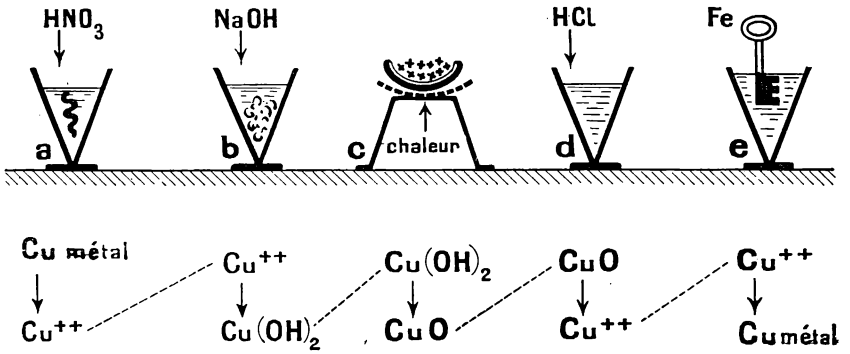


FIG. 31. — *Le cuivre, corps pur simple; l'élément cuivre.*

a) Plongeons-le dans l'acide nitrique. Il y disparaît et passe à l'état d'*ions cuivriques* Cu^{++}, bleus.

b) Étendons la solution, puis traitons-la par une solution de soude. Un précipité bleu apparaît; c'est l'*hydroxyde cuivrique* $Cu(OH)_2$ qu'une filtration permet de séparer.

c) Chauffons fortement l'hydroxyde cuivrique; il se transforme en *oxyde noir* CuO.

d) Versons sur l'oxyde noir de l'acide chlorhydrique; il y a dissolution avec formation d'*ions cuivriques* Cu^{++}.

e) Enfin, plongeons une clef en *fer* dans la solution obtenue; elle se recouvre de *cuivre rouge*.

Dès la première réaction à laquelle il a participé, le cuivre, corps simple, a perdu sa forme physique, abandonnant en même temps tous les caractères qui s'attachent à son état particulièrement concret de *métal*. Au cours des réactions qui ont suivi, à aucun moment nous ne l'avons vu reparaître; seule la dernière le montre de nouveau sous son aspect initial. Nous dirons que dans la solution de *nitrate de cuivre* ($Cu^{++} + 2\,NO_3^-$), dans l'*hydroxyde cuivrique* ($Cu(OH)_2$), dans l'*oxyde* (CuO), dans le *chlorure cuivrique* ($Cu^{++} + 2\,Cl^-$) le cuivre se trouve à l'état d'**élément** chimique. Au cours des différentes transformations, cet élément a été engagé dans divers corps purs sans leur apporter les qualités du *métal* cuivre. Toutefois, une sorte de *caractère héréditaire*

a paru subsister : la couleur bleue rencontrée dans tous les composés obtenus (sauf CuO). Le cycle s'est achevé par la réapparition du cuivre, **corps simple.**

D'une manière analogue, le *sodium* perd son état de corps simple pour devenir un élément dans tous les corps composés qu'il permet d'obtenir (soude, sels de sodium...). Il confère à tous les composés sodés volatils une propriété singulière : tous colorent en *jaune* la flamme d'un bec Bunsen (fig. 32).

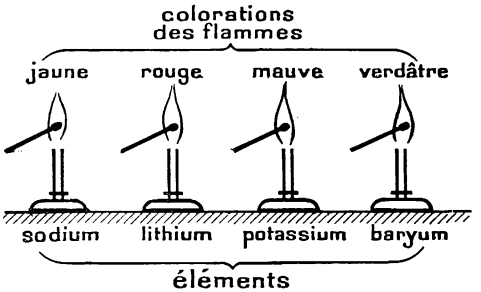


FIG. 32. — *Coloration des flammes par divers éléments.*

De même les sels volatils de *lithium* colorent la flamme en *rouge* vif; les sels volatils de *potassium* la colorent en *mauve*, les sels volatils de *baryum* en *jaune verdâtre.*

2. UN ÉLÉMENT CHIMIQUE EST CARACTÉRISÉ PAR DES PROPRIÉTÉS SPECTRALES.

Précisément, la lumière émise par un élément convenablement excité, étudiée au spectroscope ou au spectrographe, permet de l'identifier avec une extrême précision et une très grande sensibilité. Le plus souvent on utilise les *spectres* de *raies* dont la figure 30 fournit un exemple.

L'analyse spectrale est d'un emploi très général. Elle a rendu et rend les plus grands services aux Chimistes. On lui doit la découverte de nombreux éléments (*rubidium*, *cæsium*, *thallium*, ...). Grâce à elle, l'*hélium* avait été décelé, en 1868, dans le Soleil. Il ne fut découvert dans l'atmosphère terrestre que trente ans plus tard.

3. NOMBRE DES ÉLÉMENTS.

On pourrait penser qu'à un corps simple correspond un élément. Or si nous avons signalé l'existence d'environ 300 corps simples, on compte seulement **une centaine d'éléments.**

En réalité, quand nous prononçons : le *mercure*, nous pensons soit à l'*élément* mercure, matériau invisible à nos yeux qui sert à construire les composés mercureux et mercuriques soit au *corps simple* mercure, métal liquide, brillant, très dense. Mais nous apprendrons bientôt que ce dernier est formé par la réunion de plusieurs variétés de mercure, inséparables dans les réactions chimiques classiques, chaque variété pouvant être comptée pour un corps simple. Cette question sera reprise au chapitre suivant.

En résumé, nous retiendrons

a) que l'élément est « *ce qui reste* » d'un corps simple quand il est entré en combinaison;

b) que le corps simple a une *forme physique concrète*, alors que l'élément se manifeste par des caractères beaucoup moins sensibles;

c) que les éléments, indépendants les uns des autres, transmettent aux corps purs

qui les contiennent des *caractères permanents.* Pour rappeler ces qualités spécifiques et indestructibles on dit qu'ils sont des « **invariants** ».

L'élément est donc un invariant chimique qui, parfois, se matérialise sous la forme concrète d'un corps simple.

EXERCICES

8. L'air présente la composition moyenne suivante, en volumes (%).

Azote	: 78,09	*Krypton*	: $1{,}0 \times 10^{-4}$
Oxygène	: 20,95	*Hydrogène*	: $5{,}0 \times 10^{-5}$
Argon	: 0,93	*Xénon*	: $8{,}0 \times 10^{-6}$
Gaz carbonique	: 0,03	*Ozone*	: $1{,}0 \times 10^{-6}$
Néon	: 0,0018	*Radon*	: $6{,}0 \times 10^{-15}$
Hélium	: 0,0005		

Comparer les proportions d'*argon*, de *gaz carbonique*, d'*hydrogène* dans l'air.

9. Combien de litres d'argon renferme une salle de classe de dimensions

4 m × 4 m × 5 m?

10. Citer, dans le *Cours de Chimie de Première*, deux corps purs, avec, pour chacun d'eux, 4 constantes physiques.

11. Étudier comment on peut parvenir, par des procédés de l'analyse immédiate qui seront décrits ou imaginés, de l'eau trouble d'un ruisseau à l'eau lourde.

12. Quel volume d'eau faut-il traiter pour espérer en extraire 1 cm^3 d'eau lourde?

13. Tous les corps purs sont-ils des corps simples?

Tous les corps simples sont-ils des corps purs?

14. De quel paragraphe de la leçon pouvez-vous rapprocher ce vers de Ronsard :
« *La matière demeure et la forme se perd?* »

15. L'indice de réfraction (lumière jaune du sodium) est, pour un liquide incolore :

$$1{,}332 \pm 0{,}003 \text{ à } 20\ ^{\circ}C$$

et sa densité est, à la même température :

$$1{,}02 \pm 0{,}03.$$

Que peut-on conclure? Est-ce un corps composé ou simple? Peut-on dire lequel?

16. Imaginer un cycle de 5 réactions permettant de montrer le passage du *sodium* à l'état de *corps simple* et à l'état *d'élément.* Décrire les expériences permettant de suivre ces transformations.

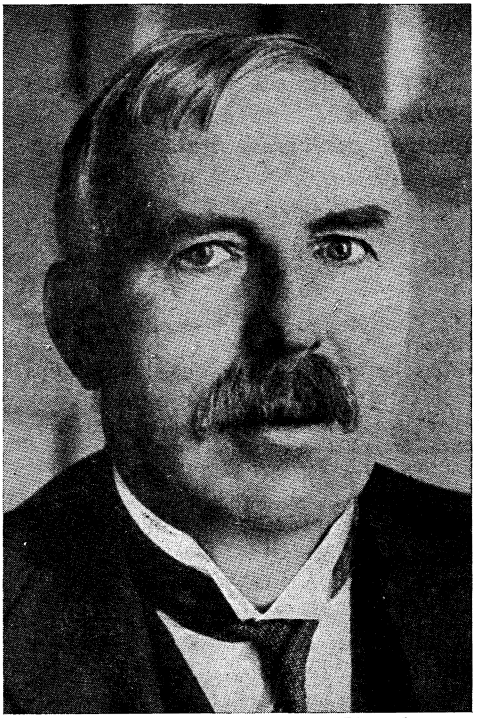


Photo Boyer.

LORD RUTHERFORD.

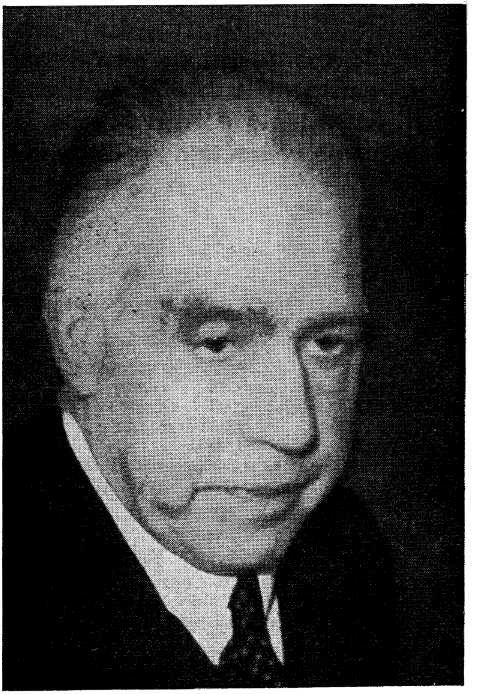


Photo Boyer.

NIELS BOHR.

FIG. 33

CHAPITRE III

La théorie des atomes sert de lien entre la chimie et la physique, les deux sciences qui s'occupent de la constitution de la matière....

WURTZ

NOTIONS SUR LA STRUCTURE DES ATOMES

L'étude de la constitution de la matière a été l'objet de recherches constantes depuis 75 ans environ. La convergence des buts poursuivis, les perfectionnements des méthodes scientifiques ont fini par accumuler des faisceaux de preuves si denses qu'il ne viendrait à l'idée de personne, aujourd'hui, de douter de la réalité des atomes.

14. LES PARTICULES FONDAMENTALES.

Poussant leurs recherches encore plus loin, les savants sont parvenus à identifier, comme constituants des atomes, des particules fondamentales dont les espèces sont relativement très peu nombreuses et dont les mieux définies sont les suivantes :

a) ÉLECTRON [1].

— L'électron est un ***grain d'électricité*** *négative*, dont l'existence a déjà été mentionnée dans le *Cours d'Électricité* de la classe de Première. Sa *masse*, au repos [2] est très faible :

$$m_0 \simeq 0{,}9 \times 10^{-27} \text{ gramme.}$$

Sa *charge*, exprimée en coulombs est :

$$e \simeq -1{,}6 \times 10^{-19} \text{ coulomb.}$$

Dans les raisonnements touchant la constitution des atomes, on convient souvent de prendre comme unité de charge la charge de l'électron.

b) PROTON.

— Le proton est un ***grain de matière*** chargé d'électricité *positive*. Il est beaucoup plus lourd que l'électron; sa *masse* vaut environ 1 836 fois celle de l'électron; sa *charge* est égale, en valeur absolue, à celle de l'électron : + **e**. Dans les raisonnements et calculs on convient souvent de prendre comme unité de masse une masse *très voisine* de celle du proton. Cette unité est appelée **unité de masse atomique (u. m. a.)**. Elle sera définie plus loin avec précision.

c) NEUTRON [3]

— Le neutron est une particule électriquement *neutre* (charge nulle); sa *masse* est très voisine de celle du proton.

Bien d'autres particules ont été observées. Les unes ont une existence très fugace; d'autres n'ont pas toujours été définies avec certitude comme des blocs indivisibles.

Reprenant l'expression du grand physicien LOUIS DE BROGLIE [4] nous pourrons dire que « *protons, neutrons, électrons négatifs paraissent les constituants normaux de la matière* ». Ce sont d'ailleurs des constituants innombrables : on estime que l'Univers connu correspond à un nombre de particules fondamentales (protons et neutrons) de l'ordre de 10^{79}.

---

(1) Le nom d'*électron* fut proposé par Stoney en 1879. On dit aussi *électron négatif* ou *négaton*.
(2) La masse de l'électron en mouvement est supérieure à sa masse au repos (Théorie de la Relativité).
(3) Le neutron a été découvert par le physicien anglais SIR JAMES CHADWICK en 1932.
(4) L. DE BROGLIE (v. notice biographique).

Le tableau suivant permet de résumer leurs propriétés

Nom	Représentation	masse en u. m. a	charge
électron	⊖ ou e^-	$\simeq \frac{1}{1836}$	— e sert d'unité de charge
proton	⊕ ou H^+	$\simeq 1$	+ e
neutron	▒ ou n	$\simeq 1$	0

15. DIFFÉRENTES PARTIES DE L'ATOME.

Le premier modèle destiné à figurer l'organisation interne des atomes a été suggéré vers 1910 par le physicien anglais LORD RUTHERFORD [1], puis précisé par son élève, le savant danois NIELS BOHR [2]. Depuis cette époque, les découvertes nouvelles, incessantes, ont conduit à apporter de nombreuses et importantes retouches au schéma initial, particulièrement simplifié. On aura une idée suffisamment précise en se limitant à la description suivante.

NOYAU CENTRAL.

Au centre de tout atome se trouve une région particulièrement dense où sont rassemblés tous les protons et tous les neutrons; c'est le **noyau.** Ce noyau, qui ne comprend que des particules de charge positive ou nulle, est ***chargé positivement.*** Dans le noyau est concentrée à peu près toute la masse de l'atome. Si nous désignons par Z le nombre de protons, par N le nombre de neutrons, la somme $A = Z + N$ représente, exprimée en unité de masse atomique, pratiquement la masse totale de l'atome; cette somme est dite ***nombre de masse :***

$$\underset{\text{nombre de masse}}{A} = \underset{\text{nombre de protons}}{Z} + \underset{\text{nombre de neutrons.}}{N}$$

On doit donc toujours avoir $Z < A$. En général Z est voisin de la moitié de A; souvent donc un noyau atomique contient un nombre de neutrons voisin de celui des protons.

(1) RUTHERFORD (v. notice biographique).
(2) BOHR (v. notice biographique).

NUAGE ÉLECTRONIQUE.

L'atome entier, à l'état normal, est électriquement neutre. Autour du noyau se trouvent donc ***Z*** électrons, formant ce qu'on a appelé le **nuage électronique.** Longtemps on a cru que les électrons gravitaient autour du noyau comme les planètes autour du Soleil; le modèle de l' « atome-système solaire » est aujourd'hui dépassé. On admet que tous les électrons, bien qu'étant des corpuscules identiques, n'ont pas tous les mêmes propriétés. On les répartit en *niveaux d'énergie* ou **couches**, désignées, à partir du noyau, par des lettres :

Noyau	couche K,	couche L,	couche M,	couche N,	couche O,	couche P,	couche Q.

Toutes ces couches ne comprennent d'ailleurs pas le même nombre d'électrons :

la couche **K** a, au maximum **2** électrons;
la couche **L** a, au maximum **8** électrons;

la *dernière couche* en a, au maximum **8.**

Un atome déterminé possédant, selon sa complexité, un nombre variable de couches électroniques, répond donc au schéma de la figure 34 : le nombre total d'électrons qui constituent le nuage électronique peut ainsi varier de $Z = 1$ (hydrogène, atome très simple) à $Z = 98$ (californium, atome très complexe). Ce nombre permet de ranger l'atome dans une liste dite *classification périodique des éléments* (p. 42). Z est appelé ***numéro atomique.***

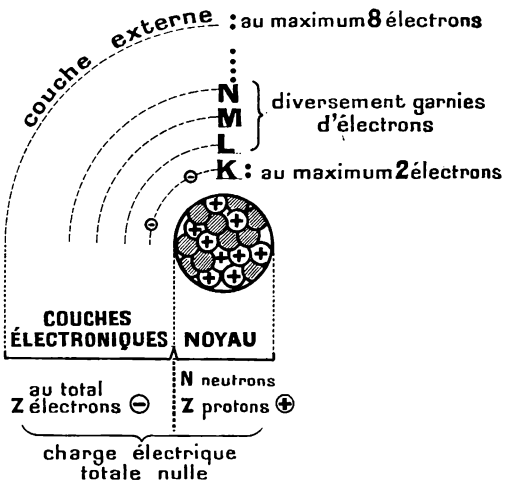


FIG. 34. — *Organisation générale d'un atome.*

16. DIMENSIONS DES ATOMES.

Des mesures suffisamment précises permettent d'attribuer aux atomes des rayons de l'ordre de 1 angstrom (1 Å $= 10^{-8}$ cm). Or les rayons des noyaux sont encore beaucoup plus faibles, de l'ordre de 10^{-13} cm. C'est dire que l'atome occupe un *volume à peu près vide* sauf aux « points » où se trouve concentrée la matière des noyaux atomiques. Les noyaux de toute l'humanité ($2{,}9 \times 10^9$ individus), accolés, occuperaient un volume inférieur à un grain de riz! « *Si on amassait tous les noyaux et tous les électrons qui cons-*

tituent le corps humain sans qu'il y ait de place perdue, on obtiendrait une petite sphère encore visible au microscope » (JOLIOT-CURIE [1]).

La figure 35 montre, à une échelle démesurément grande, l'organisation schématique d'un atome de chlore. Noyau et électrons y sont figurés, faute de mieux connaître leur forme, par de petites taches circulaires dont les dimensions ne peuvent pas être elles-mêmes, à l'échelle du dessin.

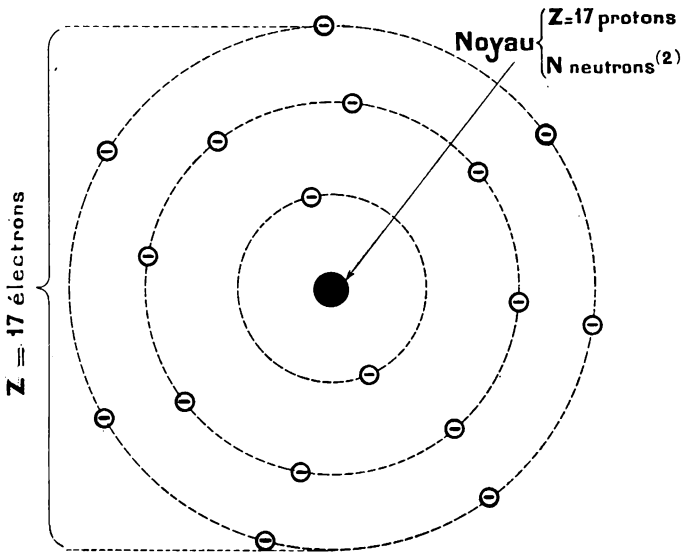


FIG. 35. — *Distribution des électrons d'un atome de chlore.*

17. L'ATOME ET LES RÉACTIONS CHIMIQUES.

ROLE DE LA COUCHE ÉLECTRONIQUE EXTERNE.

Les réactions chimiques entre les atomes se produisent à la suite de rapprochements ou de contacts. Ce sont les électrons de la couche externe qui, moins solidement retenus que les autres par le noyau, peuvent être transférés sur les atomes voisins, permettant à des attractions particulières de se manifester. La règle est générale : ***L'acte chimique auquel participent les atomes se joue entre leurs électrons périphériques.***

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE.

En précisant peu à peu la distribution des électrons sur les couches périphériques et le contenu des noyaux, et en confrontant ces résultats avec l'ensemble des propriétés chimiques, on a réussi à mettre en lumière, entre les atomes, des analogies qui ont pu

(1) JOLIOT-CURIE : physicien français contemporain; prix Nobel en 1935.
(2) La valeur numérique de N sera précisée plus loin.

satisfaire à la fois les physiciens et les chimistes. Finalement, les premiers se préoccupant de la répartition des électrons en niveaux d'énergie, les seconds s'intéressant surtout au rôle essentiel des *électrons de la couche externe*, les savants ont groupé les atomes en *familles* suivant l'ordre ébauché par le tableau ci-dessous. Chacun des individus : *hydrogène* : ***H***, *soufre* : ***S***, *carbone* : ***C***... etc... étant placé au-dessous de son numéro atomique, les structures les plus simples étant figurées avec leurs électrons :

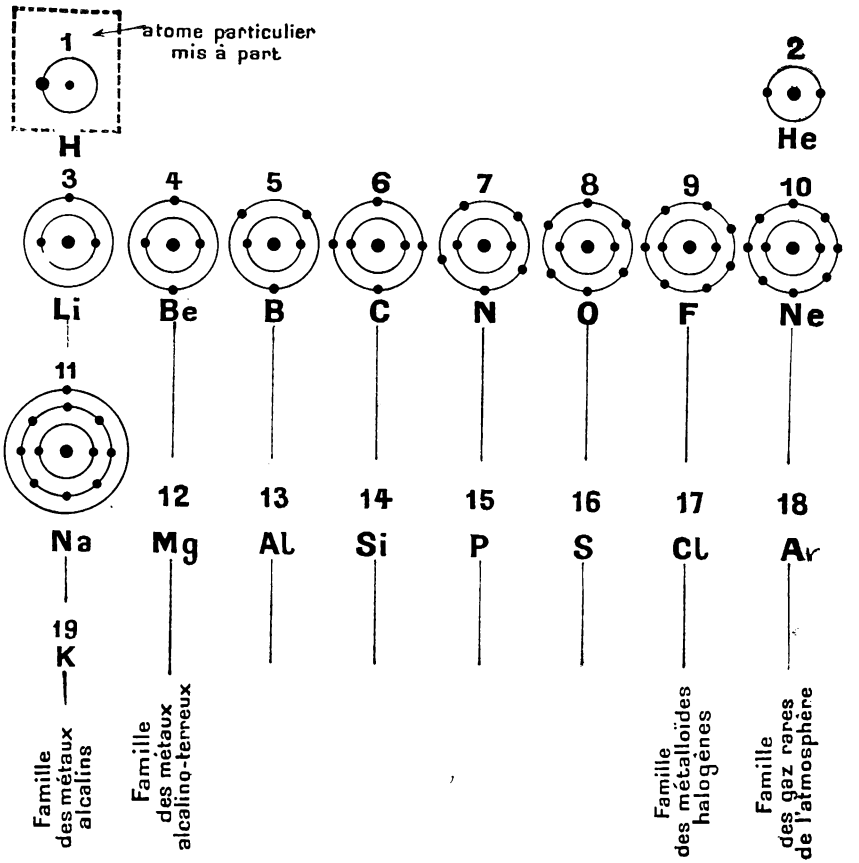


FIG. 36.

Chacun des corps purs simples a reçu ainsi une place dont la position est *repérée par son numéro atomique*. L'ensemble forme le tableau de la page 42. La complexité croissante des atomes y apparaît. En même temps on note qu'une analogie chimique très marquée existe entre les différents atomes situés dans une même colonne verticale. En suivant l'ordre croissant des numéros atomiques (lecture sur les lignes horizontales) on rencontre donc *périodiquement* des atomes aux propriétés chimiques voisines, d'où le nom de **classification périodique.**

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Périodes ↓	Colonne [I]	Colonne [II]	Colonne [III]	Colonne [IV]	Colonne [V]	Colonne [VI]	Colonne [VII]	Colonne [VIII]	Colonne [O]
1	1 H								2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		18 A
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe 27 Co 28 Ni	
	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br		36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru 45 Rh 46 Pd	
	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I		54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 à 71 Lanthanides	72 Hf	73 Ta	74 Tu	75 Re	76 Os 77 Ir 78 Pt	
	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At		86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 à ... Actinides						

Lanthanides ou Terres rares) →	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinides →	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99	100	101		

Les éléments de nos 99 et 100 ont été découverts. On a proposé de nommer *mendélevium* l'élément n° 101 identifié récemment.

LISTE, PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE, DES ÉLÉMENTS, AVEC LEURS NOMBRES ET LEURS MASSES ATOMIQUES (u. m. a.)

Noms des éléments.	Symboles.	Z	Masse atomique.	Noms des éléments.	Symboles.	Z	Masse atomique.
Actinium	Ac	**89**	227	**Mercure**	Hg	**80**	200,61
Aluminium	Al	**13**	26,97	**Molybdène**	Mo	**42**	96,0
Américium	Am	**95**	241	**Néodyme**	Nd	**60**	144,27
Antimoine	Sb	**51**	121,76	**Néon**	Ne	**10**	20,183
Argent	Ag	**47**	107,880	**Neptunium**	Np	**93**	237
Argon	A	**18**	39,944	**Nickel**	Ni	**28**	58,69
Arsenic	As	**33**	74,91	**Niobium**	Nb	**41**	92,91
Astate	At	**85**		**Or**	Au	**79**	197,2
Azote	N	**7**	14,008	**Osmium**	Os	**76**	191,5
Baryum	Ba	**56**	137,36	**Oxygène**	O	**8**	16,000
Berkélium	Bk	**97**		**Palladium**	Pd	**46**	106,7
Béryllium	Be	**4**	9,02	**Phosphore**	P	**15**	31,02
Bismuth	Bi	**83**	209,00	**Platine**	Pt	**78**	195,23
Bore	B	**5**	10,82	**Plomb**	Pb	**82**	207,21
Brome	Br	**35**	79,916	**Plutonium**	Pu	**94**	239
Cadmium	Cd	**48**	112,41	**Polonium**	Po	**84**	210
Calcium	Ca	**20**	40,08	**Potassium**	K	**19**	39,096
Californium	Cf	**98**		**Praséodyme**	Pr	**59**	140,92
Carbone	C	**6**	12,01	**Prométhéium**	Pm	**61**	147
Cérium	Ce	**58**	140,13	**Protactinium**	Pa	**91**	231
Césium	Cs	**55**	132,91	**Radium**	Ra	**88**	226,05
Chlore	Cl	**17**	35,457	**Radon**	Rn	**86**	222
Chrome	Cr	**24**	52,01	**Rhénium**	Re	**75**	186,31
Cobalt	Co	**27**	58,94	**Rhodium**	Rh	**45**	102,91
Cuivre	Cu	**29**	63,57	**Rubidium**	Rb	**37**	85,48
Curium	Cm	**96**	242	**Ruthénium**	Ru	**44**	101,7
Dysprosium	Dy	**66**	162,46	**Samarium**	Sm	**62**	150,43
Erbium	Er	**68**	167,64	**Scandium**	Sc	**21**	45,10
Etain	Sn	**50**	118,70	**Sélénium**	Se	**34**	78,96
Europium	Eu	**63**	152,0	**Silicium**	Si	**14**	28,06
Fer	Fe	**26**	55,84	**Sodium**	Na	**11**	22,997
Fluor	F	**9**	19,00	**Soufre**	S	**15**	32,06
Francium	Fr	**87**	223	**Strontium**	Sr	**38**	87,63
Gadolinium	Gd	**64**	156,9	**Tantale**	Ta	**73**	180,88
Gallium	Ga	**31**	69,72	**Technetium**	Tc	**43**	
Germanium	Ge	**32**	72,60	**Tellure**	Te	**52**	127,61
Hafnium	Hf	**72**	178,6	**Terbium**	Tb	**65**	159,2
Hélium	He	**2**	4,002	**Thallium**	Tl	**81**	204,39
Holmium	Ho	**67**	163,5	**Thorium**	Th	**90**	232,12
Hydrogène	H	**1**	1,0078	**Thulium**	Tm	**69**	169,4
Indium	In	**49**	114,76	**Titane**	Ti	**22**	47,90
Iode	I	**53**	126,92	**Tungstène**	W	**74**	184,0
Iridium	Ir	**77**	193,1	**Uranium**	U	**92**	238,07
Krypton	Kr	**36**	83,7	**Vanadium**	V	**23**	50,95
Lanthane	La	**57**	138,92	**Xénon**	Xe	**54**	131,3
Lithium	Li	**3**	6,940	**Ytterbium**	Yb	**70**	173,04
Lutécium	Lu	**71**	175,0	**Yttrium**	Y	**39**	88,92
Magnésium	Mg	**12**	24,32	**Zinc**	Zn	**30**	65,38
Manganèse	Mn	**25**	54,93	**Zirconium**	Zr	**40**	91,22

NOUVELLE DÉFINITION DE L'ÉLÉMENT.

Considérons la case nº 17, celle du chlore. Elle est occupée par un atome dont le noyau, formé de *17 protons* et *18 neutrons*, se trouve entouré d'un nuage de *17 électrons*. Son nombre de masse est $A = 35$. Suivant la notation actuelle, on écrit son symbole :

nombre de masse ⟶ ^{35}
nº atomique ⟶ $_{17}$Cl

Mais des recherches ont montré qu'il existe une autre variété de chlore, dont le noyau contient *17* protons et *20* neutrons, avec, toujours, un nuage de *17* électrons. Soit :

$$^{37}_{17}\mathrm{Cl}$$

Par ses propriétés chimiques cette variété ne se distingue absolument pas de la précédente. Nous pouvons lui attribuer la configuration de la figure 35, dans laquelle seul le nombre ***N*** de neutrons est *20* au lieu de *18*.

Ces deux variétés de chlore qui doivent être rangés dans la même case du tableau périodique ont reçu le nom d'***isotopes*** (1).

Depuis un certain nombre d'années on a découvert que de nombreux atomes possédaient ainsi des variétés isotopiques. Voici quelques exemples de « *pléiades* » d'isotopes naturels :

Hydrogène : $^{1}_{1}\mathrm{H}$ hydrogène $\quad$ $^{2}_{1}\mathrm{H}$ deutérium

Carbone : $^{12}_{6}\mathrm{C}$ $^{13}_{6}\mathrm{C}$

Oxygène : $^{16}_{8}\mathrm{O}$ $^{17}_{8}\mathrm{O}$ $^{18}_{8}\mathrm{O}$

Mercure : $^{196}_{80}\mathrm{Hg}$ $^{198}_{80}\mathrm{Hg}$ $^{199}_{80}\mathrm{Hg}$ $^{200}_{80}\mathrm{Hg}$ $^{201}_{80}\mathrm{Hg}$ $^{202}_{80}\mathrm{Hg}$ $^{203}_{80}\mathrm{Hg}$ $^{204}_{80}\mathrm{Hg}$

Uranium : $^{234}_{92}\mathrm{U}$ $^{235}_{92}\mathrm{U}$ $^{238}_{92}\mathrm{U}$

On pense, actuellement, que l'isotopie doit être une propriété générale de la matière.

Elle apporte en tout cas une précision nouvelle à la distinction qu'il faut faire entre les notions de corps simple et d'élément chimique.

Corps simple. — Nous avons jusque-là (§ 12) défini le corps simple comme un individu concret, capable d'être observé, pesé, ... de changer d'état physique sous nos yeux, en un mot de manifester une existence matérielle.

Or, quand nous parlons des propriétés du gaz hydrogène, tel qu'il se forme, par exemple, lors de sa préparation au laboratoire, c'est le *mélange naturel*, en proportions invariables, des deux isotopes $^{1}_{1}\boldsymbol{H}$ et $^{2}_{1}\boldsymbol{H}$, que nous décrivons.

Comme la séparation des divers constituants d'une même famille d'isotopes reste toutefois encore une opération exceptionnelle, ce que nous désignons sous le nom de

(1) Étymologiquement : même place.

corps pur simple, dans le langage habituel, c'est un mélange d'isotopes. Mais si nous voulions représenter, par les mêmes mots de *corps pur simple* un *assemblage bien déterminé* de particules fondamentales (protons, neutrons, électrons) nous serions amenés à distinguer, strictement, *autant de corps simples qu'il y a de modèles différents d'isotopes connus*, soit, actuellement, environ 300.

Élément. — Envisageons, maintenant, le seul point de vue chimique. Tous les isotopes d'une même pléiade sont caractérisés par le même nombre d'électrons, la même répartition en différentes couches, donc par la même couche électronique externe. Leurs réactions chimiques sont donc identiques et *ils se comportent comme un seul et même élément*, au sens que nous avons donné à ce terme au chapitre précédent. Le mot élément évoque donc non pas les propriétés d'un atome matériel déterminé, mais, d'une façon plus abstraite, celles d'une *case* de la classification périodique. On peut dire : ***Tel numéro atomique, tel élément.***

Remarque : La masse d'un atome étant à peu près constituée par celle des protons et des neutrons de son noyau et ces deux particules ayant chacune une masse très voisine de *1 u. m. a.*, chacun des membres d'une pléiade d'isotopes a donc, individuellement, une masse atomique très voisine d'un nombre entier d'unités de masse atomique. Mais la masse atomique que nous attribuons à un élément chimique n'est qu'une *moyenne*, provenant du mélange naturel des isotopes d'une même case. Sa valeur dépend des proportions relatives des différents individus rassemblés. Elle n'est généralement pas voisine d'un nombre entier, comme le montre la liste de la page 43 :

Cl = 35,5; **Cu** = 63,6; **Mg** = 24,3; **Kr** = 83,7....

18. MODIFICATIONS DES ATOMES PAR DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES.

IONISATION. — Pour des causes diverses (chocs, contact avec des solvants) l'atome peut soit perdre, soit gagner des électrons. Il prend donc une configuration anormale, dans laquelle sa charge totale n'est pas nulle; il devient un ***ion.***

S'il possède un excès d'électrons, c'est un **anion.** Ex. : Cl^-.
S'il possède un déficit d'électrons, c'est un **cation.** Ex. : Fe^{++}.

On a appris en *Classe de Première* que les ions, particules électrisées, jouent un rôle essentiel dans l'électrolyse ainsi que dans toutes les réactions chimiques des acides, bases, sels en solution dans l'eau.

SPECTRES. — Par suite des chocs qu'ils peuvent recevoir (chocs interatomiques dus à une forte élévation de température subie par un ensemble d'atomes, chocs de particules fondamentales agissant comme des projectiles) ou encore soumis à certains rayonnements, les atomes subissent parfois des perturbations dans la distribution des couches électroniques. On dit qu'ils sont ***excités.*** Si la cause excitatrice est supprimée,

ils tendent à retrouver leur état stable initial. Ce retour au calme s'accompagne d'une émission de lumière, visible ou invisible à nos yeux, mais dont l'analyse peut être confiée au *spectrographe*. Chaque atome, excité dans des conditions déterminées, peut donc être caractérisé par son spectre particulier, qui reste un des plus sûrs moyens d'identification.

TRANSMUTATIONS. — Parfois la transfiguration est beaucoup plus profonde. C'est ce qui arrive quand elle affecte le noyau. Dans ce cas l'expulsion hors du noyau (ou la capture par ce noyau) de certaines particules fondamentales peut déterminer en même temps

un changement du nombre de masse,
un changement du nombre atomique,

c'est-à-dire la transformation de l'atome en un atome différent, ou **transmutation.**

Ces transmutations, rêves des anciens Alchimistes et réalités actuelles, peuvent être :

a) ***spontanées :*** certains atomes, complexes et lourds, se détruisent spontanément, suivant des lois statistiques invariables. Leurs descendants, eux-mêmes, peuvent continuer la chaîne de destruction, donnant l'image d'une population aux générations entremêlées, dont les individus risquent à tout moment de mourir, *sans avoir vieilli*, en créant des individus nouveaux. C'est le phénomène de la **radioactivité naturelle.** Ainsi l'Uranium conduit, par une longue suite de transmutations successives, au Plomb :

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow \boxed{15 \text{ descendants}} \longrightarrow {}^{200}_{82}\mathrm{Pb}$$

b) ***provoquées :*** en lançant contre certains atomes légers et de structure simple des particules fondamentales formées par les « débris » d'autres atomes on réussit parfois, à l'aide de ces projectiles, à atteindre leur noyau et à le modifier. Il en résulte une **transmutation artificielle.** Ex. : l'aluminium, bombardé par des protons (H^+ ou ^1_1H) donne du silicium :

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{28}_{14}\mathrm{Si}$$

c) ***caractérisées par un éclatement du noyau.*** — Dans les deux cas précédents, le noyau atteint n'était que légèrement perturbé et conservait presque toutes ses particules initiales (protons et neutrons). Il donnait donc un nouvel atome dont le nombre de masse et le numéro atomique étaient voisins des siens.

En perfectionnant les bombardements nucléaires, on sait aujourd'hui fractionner certains noyaux en deux ou trois morceaux d'*importance équivalente*, emportant chacun, dans leur séparation, un nombre d'électrons du même ordre de grandeur. Un tel éclatement du noyau porte le nom de **fission.** Il s'accompagne généralement d'une

énorme production d'énergie. On a réussi à discipliner ces innombrables réactions de fission individuelles qui peuvent se produire sur le plus petit échantillon qui subit le phénomène : en les retardant on peut profiter ***lentement*** de l'énergie émise (*piles atomiques*); en les laissant se déclencher en chaîne de très ***brève*** durée on dispose d'une extraordinaire puissance (***bombes atomiques***).

EXERCICES

17. Les configurations suivantes (fig. 37) appartiennent à 4 atomes. Dire lesquels.

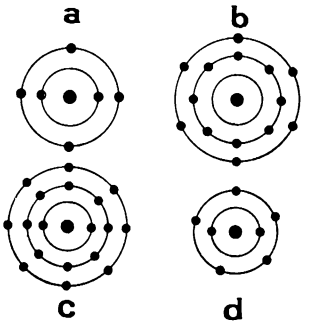


FIG. 37.

18. Établir la distribution des électrons dans les atomes de silicium, d'oxygène, de magnésium, d'aluminium.

19. Sachant que la couche électronique M est saturée à 18 électrons, quelle configuration peut-on donner aux atomes de magnésium? de calcium? (ces deux métaux ont des propriétés chimiques très voisines).

20. Donner la masse atomique, le nom et la constitution du noyau pour l'atome :

Cet élément a-t-il des isotopes?

21. Sachant que la masse atomique du chlore est 35,457 u. m. a., calculer la proportion des deux isotopes du chlore dans le mélange naturel.

22. Les masses atomiques et les proportions des deux isotopes les plus importants de l'uranium sont :

$^{235}_{92}U$: 235,084; 0,7 % environ
$^{238}_{92}U$: 238,088; 99,3 % environ.

Quelle est la valeur approchée de la masse atomique de l'élément uranium?

23. Combien peut-on prévoir de variétés d'eau (union de 2 atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène) en tenant compte des isotopes stables des deux éléments constituants?

LECTURE

LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Un des buts les plus importants de la Chimie est de classer les corps et les phénomènes étudiés. Les travaux et les idées théoriques du savant russe Mendéleieff marquent, à ce sujet, une étape décisive. Voyons quelle était sa position vers 1895, vingt-cinq ans après a publication de sa première classification périodique des éléments :

« ... Il résulte de toutes les notions précises que l'on possède sur les phénomènes de la nature que toutes les propriétés d'une substance dépendent justement de sa masse, parce que toutes, elles sont fonction des mêmes conditions ou des mêmes forces qui déterminent le poids du corps; or ce dernier est directement proportionnel à la masse de la substance. Il est donc tout naturel de chercher une relation entre les propriétés analogues des éléments d'une part et leur poids atomique d'autre part.

Telle est l'idée fondamentale qui oblige à ***disposer tous les éléments d'après la grandeur de leur poids atomique.*** *Cela fait, on remarque immédiatement la répétition des propriétés dans les périodes des éléments. Nous en connaissons déjà des exemples :*

Fl = 19;	Cl = 35,5;	Br = 80;	I = 127.
Na = 23;	K = 39;	Rb = 85;	Cs = 133.
Mg = 24;	Ca = 40;	Sr = 87;	Ba = 137.

Les trois exemples ci-dessus permettent de saisir l'essence de la question. Les halogènes ont des poids atomiques plus petits que les métaux alcalins et ceux de ces derniers sont également inférieurs à ceux des métaux terreux. C'est pourquoi, ***en disposant les éléments d'après la grandeur croissante de leur poids atomique, on obtient une répétition périodique des propriétés.*** *C'est ce qu'énonce la loi périodique : les propriétés des corps simples, comme les formes et les propriétés des combinaisons, sont une fonction périodique de la grandeur du poids atomique.*

La loi périodique et le système périodique, tels qu'ils sont exposés ici, ont été publiés dans la première édition de cet ouvrage commencé en 1868 et terminé en 1871. Au commencement de 1869 j'ai adressé à beaucoup de chimistes mon **Essai d'un système de classification des éléments basé sur leur poids atomique et leur ressemblance chimique,** *et, dans la séance du mois de mars* **1869** *de la Société chimique russe, j'ai parlé « du rapport entre les propriétés et le poids atomique des éléments ». Voici les conclusions de cet article :*

« 1° Les éléments disposés d'après la grandeur de leur poids atomique présentent une **périodicité** des propriétes.

2° Les éléments qui se ressemblent par leurs fonctions chimiques présentent des poids atomiques voisins (Pt, Ir, Os) ou bien croissant uniformément (K, Rb, Cs).

3° La disposition des éléments ou de leurs groupes d'après la grandeur du poids atomique correspond **à leur valence.**

4° Les corps simples les plus répandus sur la terre ont un poids atomique **faible** et tous les éléments à poids atomique faible sont caractérisés par des propriétés bien tranchées. Ce sont des éléments typiques.

5° La **grandeur** du poids atomique détermine le caractère de l'élément.

6° Il faut attendre la découverte de plusieurs corps simples encore **inconnus**, ressemblant, par exemple, à Al et Si et ayant un poids atomique 65-75.

7° La valeur du poids atomique d'un élément peut quelquefois être corrigée si l'on connaît ses analogues. Ainsi le poids atomique de Te n'est pas 128 mais il doit être compris entre 123 et 126.

8° Certaines analogies entre des éléments peuvent être découvertes d'après la grandeur du poids de leurs atomes. »

Toute la loi périodique est renfermée dans ces lignes.

Il est utile de rappeler que jamais une loi générale ne s'établit d'emblée. Ce n'est qu'après avoir subi l'épreuve de l'expérience, cette juridiction suprême que doivent reconnaître tous ceux qui étudient la nature, qu'une loi subit sa sanction. C'est pour cette raison que je considère ***Roscœ, Lecoq de Boisbaudran, Nilson, Winckler, Brauner, Carnelley, Thorpe,*** *et tous les autres auteurs qui ont appliqué la loi périodique à la réalité chimique, comme les véritables promoteurs de la loi périodique qui, pour atteindre son entier développement, a encore besoin de nouvelles recherches.*

Le système périodique des éléments ci-dessous :

GROUPES	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Séries 1.	H							
» 2.	Li	Gl.	B.	C.	Az	O	Fl	
» 3.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
» 4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe. Co. Ni. Cu.
» 5.	(Cu)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
» 6.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru. Rh. Pd. Ag.
» 7.	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
» 8.	Cs	Ba	La	Ce	Di?	—	—	— — — —
» 9.	—	—	—	—	—	—	—	
» 10.	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os. Is. Pt. Au.
» 11.	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
» 12.	—	—	—	Th	—	U	—	
	R^2O	R^2O^2 RO	R^2O^3	R^2O^4 RO^2 RH^4	R^2O^5 RH^3	R^2O^6 RO^3 RH^2	R^2O^7 RH	RO^4

(Extrait de Mendéleieff : Éléments de Chimie.

FIG. 38. — *État du tableau périodique des éléments vers* **1885.**

Les lois naturelles ne souffrent pas d'exceptions et c'est en cela qu'elles se distinguent des règles semblables à celles de la grammaire par exemple. Une loi peut être confirmée seulement lorsque toutes les conséquences que l'on peut en tirer ont subi la sanction de la vérification expérimentale. C'est pourquoi après avoir découvert la loi périodique, j'en ai déduit (1869-1871) des conséquences logiques propres à démontrer si cette loi était exacte ou non. Au nombre de ces dernières appartient la prévision des propriétés des éléments non encore découverts et la correction des poids atomiques de plusieurs éléments encore peu étudiés....

Quand, en 1871, j'écrivais l'article sur l'application de la loi périodique à la détermination des propriétés des métaux encore inconnus, je ne pensais pas être un jour témoin de la justification de cette conséquence de la loi; la réalité en a décidé autrement. A peine vingt ans après que j'eus décrit les trois éléments : l'éakbore, l'ékaaluminium, et l'ékasilicium, j'ai eu l'extrême joie de les voir découverts et baptisés des noms du pays où a été faite la découverte des minerais très rares qui les renferment : le gallium, le scandium, le germanium. Ce sont les auteurs de cette découverte qui ont contribué à entraîner la conviction générale.

DIMITRI MENDÉLÉIEFF (Principes de Chimie).

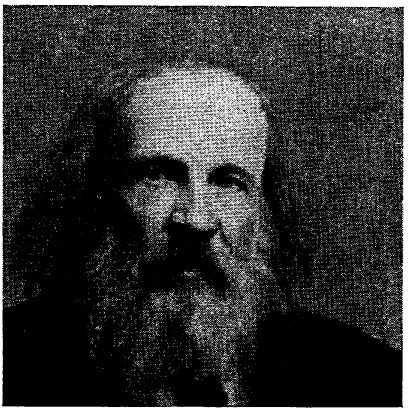
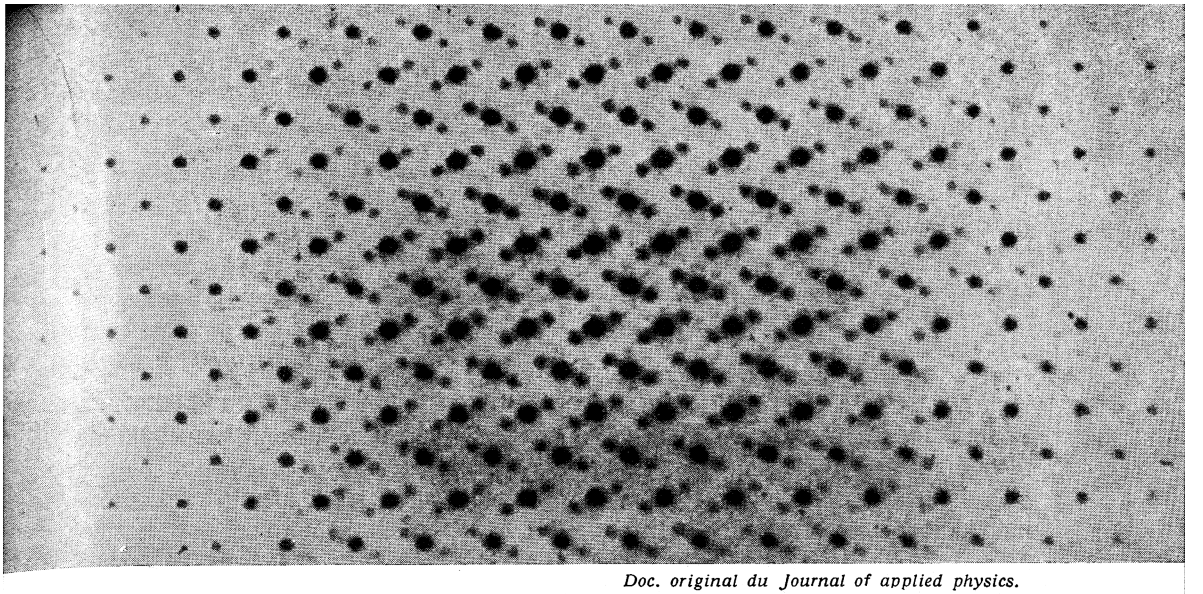


Photo Boyer.

FIG. 39. — D. MENDÉLÉIEFF.



Doc. original du Journal of applied physics.

FIG. 40. — **La vision directe des atomes.**

L'année 1950 *nous a apporté la première photographie des atomes, ceux du Fer et du Soufre dans le sulfure de fer naturel appelé* ***marcassite***, *que les chimistes formulent* FeS_2.

Les gros points noirs sont des atomes de Fer. Chacun d'eux est associé nettement à deux points noirs, plus petits, qui sont des atomes de Soufre. On note la régularité parfaitement géométrique de la distribution des motifs FeS_2 *dans l'édifice cristallin étudié.*

Le grandissement linéaire de la photographie initiale était naturellement prodigieux : 26 *millions.*

CHAPITRE IV

LES ÉDIFICES ATOMIQUES

Les atomes neutres, stables, existent rarement à l'état isolé, exception faite pour les gaz inertes de l'atmosphère et les métaux à l'état de vapeur. Le plus souvent ils se groupent en associations, réalisant ainsi les *liaisons* chimiques que nous envisagerons plus tard. Bornons-nous à décrire les principaux modèles d'édifices atomiques :

les ***molécules***
les ***ions***
les ***édifices non limités.***

A. LES MOLÉCULES

19. LEUR EXISTENCE : DE L'HYPOTHÈSE A LA CERTITUDE. — Depuis l'antiquité, les philosophes ont abordé le problème de la connaissance intime de la matière avec l'idée qu'une division en fragments de plus en plus petits, poussée bien au-delà des possibilités techniques de leur époque, ferait apparaître des grains individuels : les *molécules* (ou petites masses). Il est certain aujourd'hui que les allusions des Grecs (*Démocrite, Leucippe* au V^{e} siècle av. J.-C.) ne pouvaient reposer sur aucune expérience de qualité ni sur aucune présomption sérieuse de la vérité. Sur des thèmes parfois poétiques elles annonçaient des prédictions dont la justesse nous étonne aujourd'hui, mais sans valeur scientifique.

Longtemps considérée par les uns comme une réalité très probable, par les autres comme une hypothèse commode mais gratuite, l'existence des molécules ne devait être entrevue indirectement que vers 1830. C'est seulement après 1940 que certaines molécules ont pu apparaître avec leur forme, tout à fait voisine de celle que les chimistes avaient prévue.

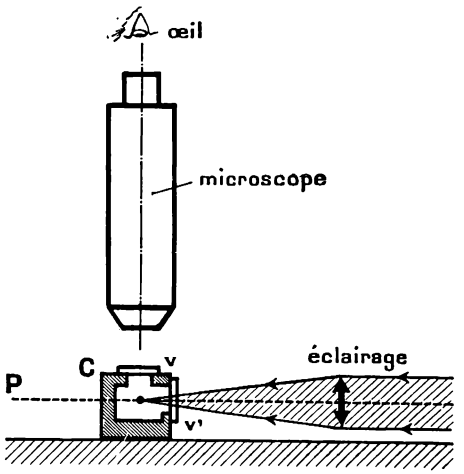


FIG. 41. — *Observation, avec un montage simple, du mouvement brownien de la fumée de tabac.*

a) LE MOUVEMENT BROWNIEN.

En 1827, le naturaliste anglais BROWN, étudiant la chute de fines particules solides dans l'eau parfaitement calme, fut frappé de voir les parcelles les plus ténues, qu'il pointait au microscope, animées de mouvements de faible amplitude, incessants et parfaitement irréguliers et désordonnés, comme si elles étaient ballotées en tous sens, selon des parcours imprévus, par des projectiles invisibles.

Expérience (fig. 41) : Dans une petite boîte **C** aux parois de bois (dimensions intérieures : 1 × 2 × 1 cm) munie de deux fenêtres de verre **v** et **v'**, introduisons de la fumée de tabac qui reste un moment en suspension dans l'air intérieur. Réglons un microscope (grossissement moyen : 100 à 200) au point sur un plan donné **P** et éclairons la fumée située dans ce plan par une lumière *latérale* pas trop intense dont les rayons ne pénètrent pas dans l'objectif. Avec un peu d'attention nous apercevons dans le

champ du microscope des points semblables à des étoiles brillantes sur un fond plus sombre. Ce sont les fragments minuscules de fumée (diamètre inférieur à 1 μ) rendus visibles par l'illumination latérale. Mais, alors que la boîte est hermétiquement close, ce qui supprime tout mouvement d'entraînement par entrée et sortie d'air, et que la température est bien uniforme, ce qui élimine en partie les courants de convection, nous remarquons que les points brillants sont animés de vifs mouvements en tous sens, donnant l'impression d'un intense fourmillement.

L'expérience réussit également en éclairant de très fines *particules colloïdales* (*collargol*, *électrargol*) en suspension dans l'eau [1].

Une théorie satisfaisante du mouvement brownien n'a été développée que cinquante ans après sa découverte. Elle a montré qu'il fallait attribuer l'agitation des fines particules aux chocs incessants produits sur leurs parois par les molécules du milieu dans lequel elles baignent. Le mouvement brownien, « *éternel et spontané* » (fig. 42) (J. PERRIN), est le premier indice irréfutable de la réalité moléculaire.

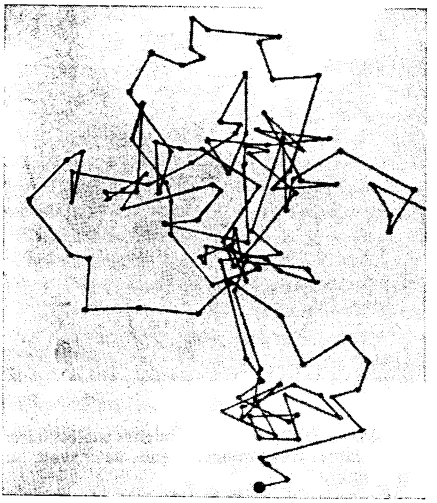


FIG. 42.
Observation du mouvement brownien.
Quelques pointés, au microscope, d'une fine particule soumise aux chocs des molécules voisines. (D'après J. PERRIN. *Les Atomes.*) Éditions des Presses Universitaires de France.

b) LES COUCHES MINCES.

Tout le monde connaît les belles colorations des bulles de savon. On les explique, en Physique, par les propriétés particulières de la lumière; des procédés optiques permettent d'ailleurs de mesurer avec précision l'épaisseur de ces lames colorées.

Si on abandonne longtemps dans l'air très calme une mince lame d'eau de savon on observe bientôt que « *la lame s'organise en plages ayant chacune une teinte bien uniforme, donc une épaisseur constante* » (J. PERRIN). Les plus minces de ces plages prennent l'apparence de taches noires. On croirait que le film est « *crevé* » dans ces taches mais il n'en est rien. Elles sont formées d'un « *pavage* » régulier de particules aux dimensions identiques, toutes juxtaposées et orientées de la même manière. Les autres plages sont superposées à celle-ci, formant, aux discontinuités des teintes observées, des « gradins » ou « escaliers », à la manière d'un jeu de cartes étalé sans soin sur une table,

(1) Une goutte de suspension *d'argent colloïdal* dans un liquide est placée entre les lamelles porte-objet et couvre-objet d'un microscope. On éclaire par transparence avec un *dispositif d'éclairage à fond noir.* Les particules colloïdales sont alors aisément visibles leurs mouvements désordonnés sont moins vifs que ceux des particules de fumée de tabac.

l'épaisseur totale de la couche de carton étant, en chaque point, un *multiple entier* d'une épaisseur élémentaire, celle d'une carte (fig. 43).

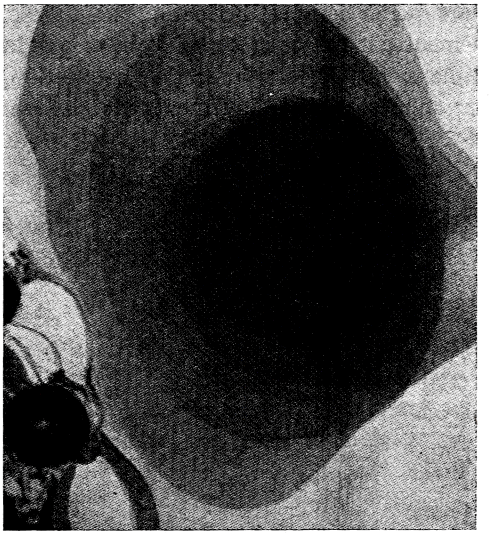


Photo P. U. F.

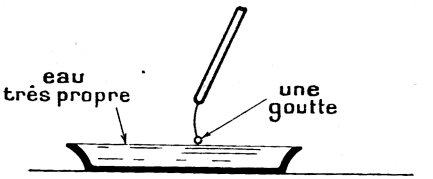
FIG. 43. — **Disposition des couches moléculaires dans une lame très mince d'eau de savon,** d'après J. PERRIN.

Chacune des plages de teinte uniforme est une assise de molécules juxtaposées Les différentes couches sont organisées en gradins. (Les Atomes).

Expérience (fig. 44).

1. Emplissons d'eau une cuve bien dégraissée et amenons le niveau au ras des bords. Nettoyons la surface de l'eau en déplaçant à son contact une feuille de papier filtre étalée. Ensuite saupoudrons régulièrement cette surface d'une mince couche de *talc* très fin [1].

2. Touchons la surface avec un fil capillaire portant une trace d'**huile.**



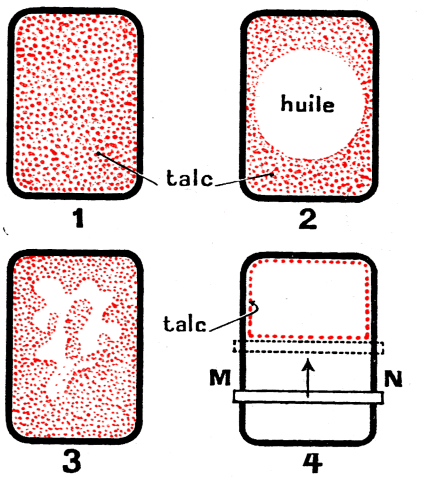


FIG. 44. — *Une couche monomoléculaire d'huile étalée sur l'eau.*

Aussitôt apparaît un *cercle* d'où sont chassés les grains de talc; l'huile en se répandant les repousse [2].

3. Cet étalement en cercle est cependant précaire; le moindre souffle suffit à *disloquer* la tache en fragments irréguliers, irisés [3].

4. Avant qu'une telle déchirure se produise, disposons sur la cuvette, parallèlement à l'un de ses bords, une lame de verre ou de carton paraffiné **MN**; repoussons-la délicatement vers le bord opposé en balayant lentement la surface du liquide, de manière à comprimer la tache d'huile vers les bords de la cuvette. Le talc est rassemblé sur les bords; la tache d'huile change de forme et il arrive un moment où, résistant sans se déchirer au souffle, elle présente une réelle stabilité. Elle est alors formée d'un *film monomoléculaire* de molécules d'huile juxtaposées comme les briques d'un pavage régulier.

Comme la mesure de la surface d'étalement est facile, si l'on peut mesurer le volume d'huile étalé, on peut en déduire l'épaisseur de la couche, donc avoir une idée approximative de la dimension correspondante d'une molécule.

Les dimensions trouvées par des méthodes de ce genre, très variables d'un corps pur à un autre, vont de quelques angstroms à quelques dizaines d'angstroms pour les constituants des huiles végétales.

Les lames minces ont ainsi permis d'atteindre, par la mesure, les dimensions moléculaires.

c) LA VISION DES MOLÉCULES.

Récemment le microscope électronique est venu donner une confirmation éclatante aux prévisions des philosophes antiques, aux théories des savants du XVIII[e] siècle, aux premières mesures des physiciens contemporains.

Le pouvoir de pénétration de cet instrument permet de prendre des photographies de *molécules géantes* (virus), formées par l'association de quelques milliers ou de quelques millions d'atomes.

D'autres procédés, utilisant les propriétés des rayons X, ont conduit à dresser une *topographie des atomes* dans certaines molécules d'une manière somme toute analogue à celle grâce à laquelle on réalise les cartes géographiques par la photographie aérienne. Un tel squelette moléculaire est représenté sur la figure 69 à gauche. A droite on a dessiné la distribution des atomes telle que l'avaient prévue les savants aidés seulement par des documents purement chimiques; on est frappé par la parfaite ressemblance des deux modèles voisins. La Chimie est ainsi redevable à la Physique d'un succès permis seulement par le perfectionnement prodigieux des instruments d'investigation. ***La vision directe des molécules donne aujourd'hui la preuve la plus formelle de leur existence.***

20. ARCHITECTURE DES MOLÉCULES.

Quelques molécules, parmi les plus simples, sont aujourd'hui bien connues et la répartition géométrique des atomes qui les constituent parfaitement déterminée.

Ainsi se présentent les exemples de la figure 45.

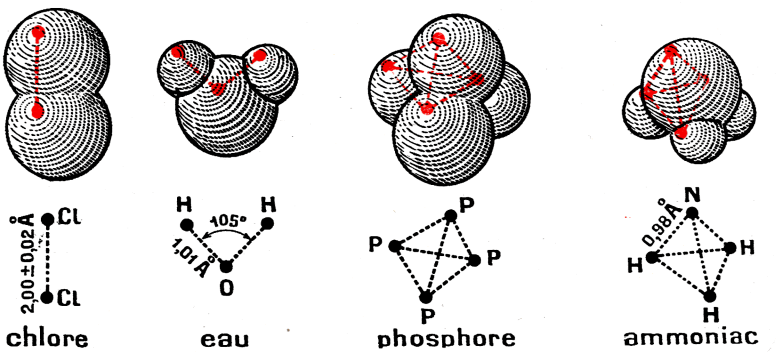


FIG. 45. — *Quelques molécules.*

Rappelons que le nombre des atomes constituant une molécule est appelé son **atomicité.** On distingue :

molécules **monoatomiques** : *gaz rares de l'air* (*A, He, Ne, ...*) *vapeur métalliques*;

— **biatomiques** : H_2, Cl_2, N_2, O_2, *NO, HCl, ...*;

— **triatomiques** : O_3 (*ozone*), CO_2, *etc...*;

— **tétratomiques** : P_4...

etc....

La science de la description des molécules est actuellement en progrès considérables. Les nombres exprimant l'écartement des centres des atomes dans les modèles de la figure 45 montrent la précision déjà très grande qu'atteignent les mesures.

21. MOUVEMENTS MOLÉCULAIRES.

L'agitation moléculaire est continuelle sous tous les états physiques de la matière.

a) LES GAZ représentent un état très dilué dans lequel les molécules sont séparées en général par des espaces vides très grands par rapport à leurs dimensions propres. Il en résulte que ces innombrables particules matérielles se comportent à peu près comme si elles étaient *indépendantes* les unes des autres. Elles sont animées de mouvements rapides; ainsi la vitesse des molécules d'hydrogène, à la température de 0 °C est, en moyenne, de l'ordre de 1 700 mètres par seconde. Pour l'oxygène et l'azote de l'air, à la même température de 0 °C, elle est environ de 425 m/s.

Au hasard des chocs moléculaires, très nombreux à cause du nombre extraordinaire des molécules incluses dans le plus petit volume gazeux, il y a changement de trajectoire. Pour l'hydrogène, par exemple, dans les conditions normales, on compte environ 10^{10} (dix milliards) chocs par molécule et par seconde, l'espace parcouru par une molécule entre deux chocs successifs (libre parcours moyen) étant seulement de

$$2 \times 10^{-5} \text{ cm!}$$

Les mouvements des molécules dans les gaz produisent contre les parois des récipients qui les contiennent des chocs incessants, chaque surface de paroi, même très petite, recevant continuellement une grêle de projectiles venus de toutes les directions. Par raison de symétrie statistique, cette surface subit une action qui lui est normale et que nous appelons *pression du gaz.*

Toutes les propriétés classiques des gaz (Lois de *Mariotte, Gay-Lussac, Charles...* etc...) ont pu être expliquées en s'appuyant sur l'agitation moléculaire. La Théorie cinétique des gaz, déjà développée en partie par BERNOULLI [1] au XVIII[e] siècle alors que l'existence des molécules était encore une hypothèse, a trouvé d'excellentes confirmations expérimentales.

---

(1) BERNOULLI (v. notice biographique).

b) LES LIQUIDES purs sont le plus souvent formés de molécules beaucoup plus rapprochées, dont les actions mutuelles ne sont plus négligeables. Le milieu ainsi obtenu comporte encore des lacunes mais le coefficient moyen de « remplissage » est beaucoup plus grand que dans le cas des gaz. D'autre part, à cause de leurs distances moyennes relativement faibles, les molécules ne sont plus comme dans les gaz en état de désordre permanent et complet avec des mouvements absolument indépendants les uns des autres. Toutefois il reste aux molécules une certaine liberté qui explique la *fluidité* caractéristique des liquides.

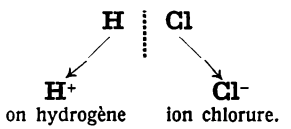
c) LES SOLIDES figurent, par excellence, l'état condensé de la matière. Quand elles existent à l'état solide (1) les molécules y prennent parfois une *disposition ordonnée* qui donne naissance à la forme cristalline. Dans ce cas, elles sont organisées en motifs géométriques qui se répètent suivant trois directions dans toute l'étendue du cristal. Elles sont douées de mouvements limités ce qui assure une cohésion particulière à l'état solide. La théorie des solides est encore peu avancée. Pour la voir se compléter, il faut attendre de nouveaux perfectionnements des instruments d'observation.

En résumé, quand un corps pur déterminé est formé de molécules, celles-ci sont :
a) *toujours* ***neutres*** *au point de vue électrique*;
b) *toujours constituées par un* ***nombre fini, souvent petit,*** *d'atomes*;
c) toutes identiques.
On peut dire que l'édifice atomique appelé *molécule* représente alors une ***unité de matière.***

B. LES IONS

22. EXISTENCE. — On a appris dans le *Cours de Chimie* de Première que les acides, bases, sels, dissous dans l'eau ou fondus, fournissent des *ions.*

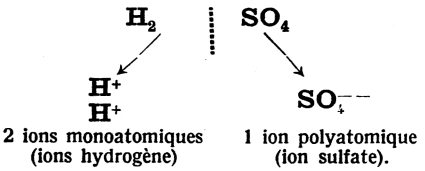
Souvent ces ions sont *monoatomiques.* Exemple : le gaz chlorhydrique dissous dans l'eau subit la séparation de ses atomes suivant le schéma



Chaque molécule de gaz chlorhydrique donne ainsi deux ions, c'est-à-dire, ici, des atomes à peine modifiés par le départ d'un électron (cas de l'ion H^+) ou l'acquisition d'un électron (cas de l'ion Cl^-).

(1) On verra dans les pages suivantes que les solides sont souvent formés par des atomes assemblés en groupements *non moléculaires.*

Souvent aussi la dissociation ionique conserve entre quelques atomes une cohésion suffisante pour donner des *ions polyatomiques*. Exemple :



23. CARACTÈRES ET STRUCTURE.

Les ions manifestent des caractères sensibles parfois très nets :

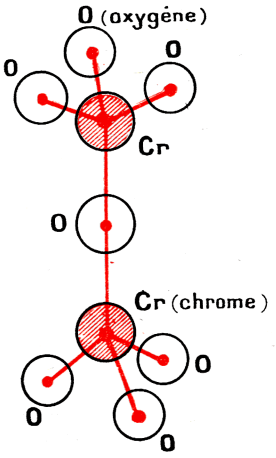


FIG. 46. — *Structure de l'ion bichromate* $Cr_2O_7^{--}$.

Saveur :

les ions H^+ ont une saveur *aigre* (saveur acide);
les ions OH^- ont une saveur *fade* (saveur basique);
les ions Na^+, Mg^{++} ont une *saveur amère.*

Couleur :

les ions Fe^{+++} sont *jaunes*;
les ions Fe^{++} sont *verts*;
les ions Cu^{++} sont *bleus*;
les ions MnO_4^- (ion *permanganate*) sont *violets*;
les ions CrO_4^- (ion *chromate*) sont *jaunes*;
les ions $Cr_2O_7^{--}$ (ion *bichromate*) sont *orangés.*

L'architecture des ions polyatomiques est parfois bien établie; citons seulement comme exemple l'*ion bichromate* (fig. 46).

24. MOUVEMENTS.

A cause de leurs charges électriques, les ions sont particulièrement sensibles à l'action des *champs électriques* [1]; ils subissent des forces d'attractions ou de répulsions. On sait que leur déplacement dans le liquide d'un voltamètre réalise le transport d'électricité que nous appelons passage du courant.

Leur mobilité, dans un milieu déterminé, est susceptible d'être mesurée; elle renseigne sur leur grosseur.

En résumé, les ions, de composition élémentaire invariable pour une espèce donnée, sont ***des agrégats d'atomes ayant perdu la neutralité électrique.***

(1) On dit qu'entre deux points existe un *champ électrique* quand une différence de potentiel est maintenue entre ces deux points.

C. ÉDIFICES NON LIMITÉS

25. Les amas d'atomes qui constituent la matière d'un même corps pur ne sont pas toujours identiques entre eux. Voici quelques exemples :

1. CRISTAUX IONIQUES (sels). — Dans les sels cristallisés, la distribution des atomes obéit à une géométrie particulière. Ainsi, pour le *chlorure de sodium* (fig. 47), le chlore et le sodium sont alternés aux sommets de mailles cristallines construites sur le modèle *cubique* dont le motif, répété suivant trois directions rectangulaires **Ox**, **Oy**, **Oz** occupe la totalité du cristal. Le plus petit « grain de sel » est en réalité un édifice d'ions Na^+ et Cl^- dont la disposition régulière réalise un équilibre parfait entre toutes les attractions et répulsions des charges électriques en présence. Pour des cristaux salins à ions polyatomiques tels que le *sulfate de baryum* (Ba^{++}, SO_4^{--}), le *nitrate de sodium* (Na^+, NO_3^-) etc... ce sont encore les ions Na^+, Ba^{++}, SO_4^{--}, NO_3^-... qui se trouvent aux nœuds de mailles analogues. On ne peut donc plus ici parler de molécules, à moins de considérer qu'il existe autant de molécules différentes que de fragments distincts du même solide. Cependant, comme la plus petite parcelle de matière contient encore un nombre très grand d'atomes et que chaque espèce d'atome y entre en proportion invariable, on peut donc toujours affirmer que, même à la précision la plus grande des plus délicates mesures d'analyse, tous les cristaux conservent une composition pondérale invariable s'ils appartiennent au même corps pur.

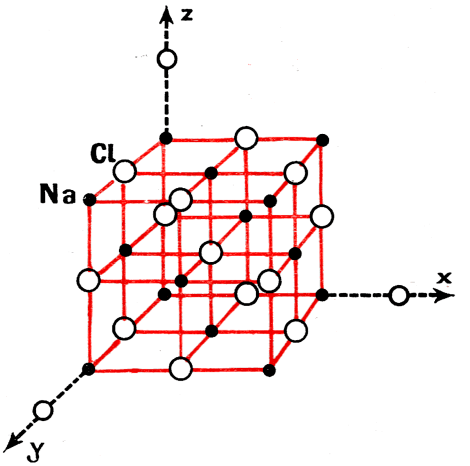


FIG. 47. — *Structure du chlorure de sodium cristallisé.*

Les sels, à l'état solide, constituent donc des agglomérats d'atomes sans limites définies auxquels le nom de molécule ne convient plus; ce sont des ***cristaux ioniques.***

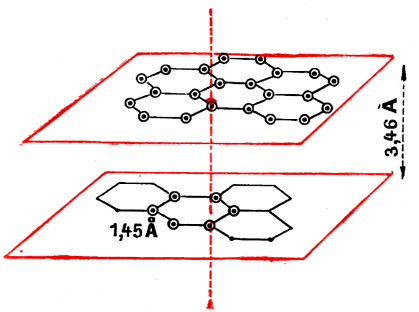


FIG. 48. — *Disposition des atomes de carbone du graphite.*

2. GRAPHITE, DIAMANT, MÉTAUX. — Les deux variétés allotropiques du carbone, le *graphite* (*mou, friable, noir*) et le *diamant* (très dur, transparent) n'ont pas la même structure.

Dans le premier, les atomes sont situés aux sommets d'*hexagones plans* juxtaposés occupant des plans parallèles (fig. 48). Un pavage hexagonal n'est arrêté que par les

dimensions les plus grandes que peut prendre, dans le fragment de graphite, le feuillet plan qu'il garnit. Le glissement des feuillets voisins l'un sur l'autre est relativement facile; il explique le pouvoir lubrifiant du graphite.

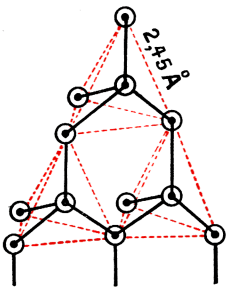


FIG. 49. — *Disposition des atomes de carbone du diamant.*

Dans le diamant (fig. 49) les atomes se trouvent aux sommets de *tétraèdres réguliers* dont la charpente s'étend à tout le cristal. C'est là un modèle compact, très peu déformable, bien en accord avec la très grande dureté de ce corps.

Les métaux, à l'état solide, offrent des exemples voisins des précédents. La figure 50 montre le motif structural *du fer* qui, répété un grand nombre de fois, constitue le cristal de fer.

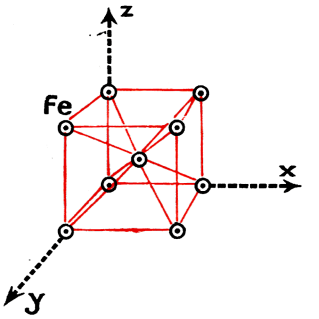


FIG. 50. — *Structure d'un cristal de fer.*

Les trois cas cités sont des modèles d'édifices illimités établis suivant deux dimensions (édifices *bidimensionnels*) ou trois dimensions (édifices *tridimensionnels*) de l'espace.

3. STRUCTURE EN GRAPPE OU EN CHAINE.

On trouve également des assemblages relativement plus simples où le même motif se répète régulièrement suivant une disposition linéaire. La figure 51 fait apparaître, avec la structure du *polyméthylène* le motif fondamental (un atome de carbone et deux atomes d'hydrogène) reproduit suivant une ligne brisée dont les sommets sont occupés par les atomes de carbone auxquels se rattachent les atomes d'hydrogène.

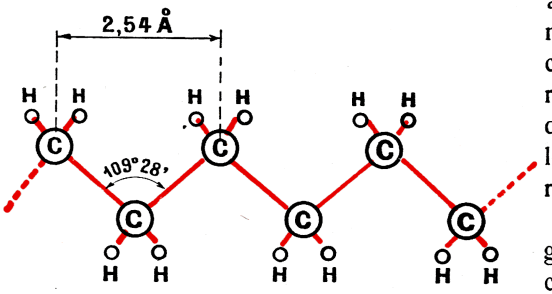


FIG. 51. — *Un édifice en chaîne : le polyméthylène.*

Un tel arrangement revêt une grande importance pratique. Les chaînes de ce genre sont en effet souvent *extensibles* et *élastiques*; on en trouve de nombreux exemples dans les matières plastiques dont la Chimie commence à produire une étonnante diversité.

Ainsi les édifices atomiques non limités représentent toujours un corps pur avec une composition élémentaire qualitative et quantitative fixe, ***mais ils ne permettent plus d'individualiser une particule-type comme unité de matière.***

La notion de molécule, fraction la plus simple d'une espèce chimique, qui permet si aisément de faire les premiers pas en Chimie, est devenue insuffisante. Le progrès scientifique conduit à observer, de nos jours, une extrême variété dans les édifices plus ou moins stables construits avec des atomes.

LOIS DES COMBINAISONS (NOMBRE D'AVOGADRO)

Les lois fondamentales qui régissent les combinaisons chimiques ont été établies entre 1780 et 1810, dans une période relativement courte de 30 années ou la Chimie, soumise aux premières mesures des masses et des volumes, a cessé d'être un art discret, cultivé par les successeurs des Alchimistes, pour devenir vraiment une Science.

Toutes ces lois sont d'origine purement *expérimentale*; c'est dire que leur exactitude s'imposerait sans discussion même à celui qui, de nos jours, voudrait encore ignorer l'existence des atomes. Elles sont, bien entendu, en parfait accord avec la Théorie atomique.

Pour cette raison nous renoncerons à un exposé historique et nous prendrons comme point de départ les deux propositions suivantes :

I. ***Les atomes sont indestructibles*** (résultats constamment observés par les Chimistes, les réactions « nucléaires » mises à part).

II. ***Des volumes égaux de tous les gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment des nombres égaux de molécules*** (hypothèse d'AVOGADRO, formulée en 1811).

La première de ces affirmations conduit aux lois pondérales; la seconde, en la complétant, conduit aux lois volumétriques.

LOIS PONDÉRALES

26. LOI DE LAVOISIER. — Elle est encore appelée : *Loi de la conservation de la matière.* Elle fut énoncée par LAVOISIER en 1777. Donnons-en la forme moderne :

La masse totale d'un système de corps participant à une réaction chimique est invariable.

Cette loi s'interprète immédiatement en tenant compte de l'indestructibilité des atomes. Une réaction chimique étant un simple jeu d'échanges ou assemblages ou séparations d'atomes, la masse totale de la matière traitée reste constante.

Vérification expérimentale. — Préparons deux solutions salines concentrées

— l'une de *nitrate d'argent* ***A***, contenant, par exemple, quelques grammes de nitrate d'argent dans 10 cm³ d'eau;

— l'autre de *chlorure de baryum* ***B***, contenant, par exemple, quelques grammes de chlorure de baryum dans 10 cm³ d'eau.

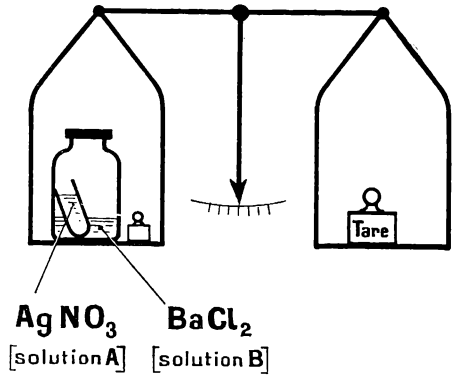


FIG. 52.

Introduisons **A** dans un tube à essais, **B** dans un flacon; plaçons le tube à essais dans le flacon et ce dernier, bouché, sur le plateau d'une balance sensible (fig. 52). Faisons la tare pour réaliser l'équilibre de la balance.

Renversons le flacon pour permettre aux deux solutions de réagir. Il se forme un précipité blanc caractéristique de chlorure d'argent d'après l'équation ionique :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \underset{\downarrow}{AgCl}$$

En reportant le flacon sur le plateau de la balance on constate que l'équilibre initial n'est pas modifié; la réaction a eu lieu sans variation de la masse totale (1).

La précision d'une telle vérification n'est pas très grande. Cependant avec les solutions indiquées, et en employant une balance sensible et fidèle à 1 milligramme, on peut compter que l'incertitude relative ne dépasse pas $\frac{1}{10\,000}$ ou $\frac{1}{1\,000}$.

Des expériences beaucoup plus délicates permirent à STAS (2) d'obtenir, vers la fin du XIX^e siècle, une vérification à $\frac{1}{50\,000}$; plus tard la limite fut reculée par LANDOLT (3) à 10^{-7}. De nos jours l'emploi des balances les plus sensibles n'a jamais mis la loi de Lavoisier en défaut.

Remarque : limite de validité. — Les théories modernes sur la *Matière* et l'*Énergie* conduisent cependant à admettre que toute apparition d'énergie ΔW au cours d'une réaction chimique s'accompagne inévitablement d'une diminution de masse Δm du système réagissant, telle que

$$\boxed{\Delta m = \frac{\Delta W}{c^2}}$$ (relation d'EINSTEIN 4)

c étant la vitesse de la lumière dans le vide (3×10^{10} cm/s).

(1) Si la réaction choisie est très *exothermique* (*acide sulfurique* + *soude* par exemple) l'élévation de la température provoque une dilatation du récipient. La poussée d'Archimède sur un volume plus grand est momentanément augmentée. Si la balance est sensible, l'équilibre ne se rétablit que lorsque les corps formés sont *revenus à la température ambiante.*

(2) STAS; (3) LANDOLT; (4) EINSTEIN : (voir notices biographiques).

Par exemple, pour une réaction très exothermique bien que ne mettant en jeu qu'une masse relativement faible (18 g) :

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + 59 \text{ kcal.}$$

on calcule, dans le système d'unités C. G. S. (v. *Cours de Physique*) :

$$\Delta m = \frac{\Delta W}{c^2} \simeq \frac{59\,000 \times 4{,}18 \times 10^7}{9 \times 10^{20}} \simeq 3.10^{-9} \text{ grammes.}$$

La variation relative de la masse engagée est donc :

$$\frac{\Delta m}{m} \simeq \frac{3}{18}.10^{-9} \simeq 1{,}7 \times 10^{-10}.$$

Elle est parfaitement impossible à déceler dans l'état actuel de la science.

Importance de la loi de Lavoisier. — Dans la loi de la conservation de la matière il faut voir autre chose que la formule devenue banale : « *Rien ne se perd, rien ne se crée* » que l'on a attribuée à Lavoisier. Le calcul précédent indique suffisamment qu'on peut créer de l'*énergie* aux dépens de la *masse* et inversement. La loi de Lavoisier n'est donc qu'une *loi approchée.* Cependant, même battue en brèche par les progrès de la Physique moderne (les atomes ne sont plus indestructibles), elle reste valable à l'échelle des réactions chimiques de l'industrie et des laboratoires. Son intérêt historique et philosophique est surtout d'avoir, pour la première fois, introduit en Chimie les mesures et les contrôles systématiques de la balance; *elle a fait de la Chimie une science.*

27. LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES. — Loi introduite par PROUST [1] en 1801 sous une forme voisine de la suivante :

Quand deux corps s'unissent pour former une substance pure, ils le font toujours dans un rapport invariable de leurs masses respectives.

L'interprétation moderne serait traduite ainsi : *Les rapports des nombres d'atomes suivant lesquels les éléments s'unissent pour former un édifice atomique déterminé sont invariables.*

Remarques

I. Les atomes interviennent toujours par nombres *entiers*, et souvent par nombres entiers *petits.* Ceci traduit bien que « *la composition d'une espèce chimique définie n'est pas susceptible de variations continues* ».

II. Une composition quantitative invariable, fixée par la loi de Proust, est une condition nécessaire à la définition d'un corps pur. Nous avons déjà vu (§ 10) que ce n'est pas une condition suffisante.

III. Le cas particulier des composés obtenus en partant de plusieurs variétés isotopiques d'un même élément doit être envisagé. Certes *l'eau légère* (H_2O) et l'*eau lourde*

(1) PROUST (v. notice biographique).

(D_2O), considérées isolément, doivent être comptées comme deux corps purs différents et on peut dire que la loi de Proust s'applique à chacun d'eux. Mais, en tenant compte du fait que le chlore est un mélange d'isotopes ^{37}Cl et ^{35}Cl, en admettant qu'on puisse faire varier à volonté la proportion de l'un des atomes dans le mélange, on doit concevoir une infinité de composés dits « *acides chlorhydriques* » formés par l'union de 1 gramme d'hydrogène à des masses de chlore comprises entre 35 et 37 grammes et pouvant varier de façon *continue*. Une telle réserve à la loi des proportions définies ne pouvait évidemment pas être formulée au temps où cette loi fut énoncée.

28. LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES. — Cette loi fut précisée par DALTON [1] en 1808.

Quand deux corps s'unissent pour former plusieurs substances pures distinctes, les différentes masses de l'un d'eux qui s'unissent à la même masse de l'autre sont entre elles dans des rapports simples.

L'interprétation moderne est facile.

Soient, par exemple, deux éléments **A** et **B** dont les atomes ont pour masses respectives **a** et **b**. Supposons que **A** et **B** forment plusieurs composés tels que :

$$\text{composé } C_1 \begin{cases} \alpha_1 \text{ atomes de A} \\ \text{unis à} \\ \beta_1 \text{ atomes de B} \end{cases} ; \qquad \text{composé } C_2 \begin{cases} \alpha_2 \text{ atomes de A} \\ \text{unis à} \\ \beta_2 \text{ atomes de B.} \end{cases}$$

Dans le composé C_1, à *1 gramme* de **A** est unie une masse m_1 de **B**

$$m_1 = \frac{\beta_1 . b}{\alpha_1 . a}.$$

Dans le composé C_2, à *1 gramme de* **A** est unie une masse m_2 de **B**

$$m_2 = \frac{\beta_2 . b}{\alpha_2 . a}.$$

Formons le rapport des masses de **B** qui s'unissent à la même masse de **A** : *1 g*:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\beta_2 . b}{\alpha_2 . a} \times \frac{\alpha_1 . a}{\beta_1 . b} = \frac{\alpha_1 . \beta_2}{\beta_1 . \alpha_2}.$$

Pour les édifices atomiques les plus nombreux, comprenant un petit nombre d'atomes de chaque espèce, α_1, α_2, β_1, β_2 sont des nombres *entiers généralement petits*; le rapport $\frac{\alpha_1 . \beta_2}{\beta_1 . \alpha_2}$ est un rapport ***simple.***

Il peut arriver toutefois que la loi soit en défaut, si les deux corps **A** et **B** sont susceptibles d'entrer dans des édifices complexes, où ils interviennent par des nombres

(1) DALTON (v. notice biographique).

élevés de leurs atomes. Le carbone et l'hydrogène donnent d'innombrables *carbures d'hydrogène*; choisissons deux de ces carbures

Composé C_1 : [*nonadécane*] { **19** atomes de carbone unis à **40** atomes d'hydrogène

Composé C_2 : [*lycopène*] { **40** atomes de carbone unis à **56** atomes d'hydrogène

Le rapport précédent devient :

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{133}{200}.$$

Si on considère l'ensemble des carbures d'hydrogène il est possible de trouver des rapports aussi peu simples que $\frac{1\,769}{1\,800}$!

Il importe de noter que ce sont toujours cependant des *rapports de nombres entiers*, ce qui marque nettement le caractère de ***discontinuité dans la composition des espèces chimiques.***

29. LOI DES NOMBRES PROPORTIONNELS.

Elle est attribuée à RICHTER (1) et WENZEL (2).

Si **p** ***et*** **q** ***sont les masses respectives de deux éléments*** **A** ***et*** **B** ***qui s'unissent à la même masse*** **r** ***d'un corps*** **C**, ***toutes les combinaisons de*** **A** ***et*** **B** ***entre eux se font dans un rapport*** $R = \frac{m.p}{n.q}$ ***de leurs masses respectives,*** **m** ***et*** **n** ***étant deux nombres entiers généralement simples.***

Désignons par **a** **b** **c** les masses respectives des atomes de ***A, B, C.***

Quand ***A*** et ***C*** s'unissent (α atomes de ***A*** avec γ_1 atomes de ***C***), à la masse **1 gramme de *C*** s'unit une masse $p = \frac{\alpha.a}{\gamma_1.c}$ de ***A.*** Quand ***B*** et **C** s'unissent (β atomes de **B** avec γ_2 atomes de ***C***), à la masse **1 gramme de *C*** s'unit une masse $q = \frac{\beta.b}{\gamma_2.c}$ de ***B.***

Si, maintenant, ***A*** et ***B*** s'unissent entre eux, ils le font dans un rapport de leurs masses

$$R = \frac{\alpha'.a}{\beta'.b} \qquad (\alpha' \text{ et } \beta' \text{ entiers}).$$

Écrivons que ce rapport peut se mettre sous la forme $R = \frac{m}{n}.\frac{p}{q}$ et cherchons à exprimer $\frac{m}{n}$:

$$\frac{\alpha'.a}{\beta'.b} = \frac{m}{n} \cdot \frac{\frac{\alpha.a}{\gamma_1.c}}{\frac{\beta.b}{\gamma_2.c}}$$

(1) RICHTER; (2) WENZEL (v. notice biographique).

D'où, par simplifications :

$$\frac{\alpha'}{\beta'} = \frac{m}{n} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

ou :

$$\frac{m}{n} = \frac{\alpha' . \beta . \gamma_1}{\beta' . \alpha' . \gamma_2}$$

Comme α, β, α', β', γ_1, γ_2 sont entiers, généralement petits, $\frac{m}{n}$ est un rapport de *deux nombres entiers.*

On conçoit que **m** et **n** peuvent parfois être grands.

LOIS VOLUMÉTRIQUES

30. Les lois volumétriques ont été établies par GAY-LUSSAC [1] en 1809.

Première loi : *Les gaz se combinent suivant des rapports simples de leurs volumes.*

Deuxième loi : *Si le composé formé est lui-même gazeux, son volume est en rapport simple avec celui de chacun des gaz constituants.*

(*Tous les volumes sont mesurés dans les mêmes conditions de température et pression*).

D'après l'hypothèse d'Avogadro, les volumes de tous les gaz étant proportionnels aux nombres de molécules qu'ils contiennent, les réactions chimiques qui font intervenir des nombres *entiers* et *petits* d'atomes (et de molécules) s'effectuent aussi en mettant en jeu des volumes dont les rapports sont, également, des *rapports de nombres entiers petits, donc des rapports simples.*

Ainsi, près d'un siècle avant le triomphe définitif de la théorie atomique, en multipliant les expériences quantitatives de synthèse et d'analyse, les chimistes étaient parvenus à une conclusion d'une extrême importance : *les proportions suivant lesquelles se combinent les corps purs obéissent, pour l'ensemble des combinaisons possibles, à* ***des lois de simplicité.***

De nos jours les lois des combinaisons n'ont plus qu'un intérêt historique. Elles nous apparaissent comme des conséquences évidentes et nécessaires des propriétés des atomes et des édifices stables construits avec ces atomes, mais on peut trouver leur caractère de simplicité en défaut pour des assemblages complexes dont la synthèse est devenue journalière. N'oublions pas cependant qu'elles ont été le fruit de patientes recherches, et qu'avec *Gay-Lussac, Avogadro, Dalton,* elles ont conduit à imaginer les substances chimiques comme des ensembles de corpuscules de *même modèle pour un même corps pur.* Leur rôle dans le développement de la Chimie est fondamental; elles ont apporté les premiers résultats de qualité en accord avec les hypothèses sur la *structure discontinue de la matière.*

(1) GAY-LUSSAC (v. notice biographique).

NOMBRE D'AVOGADRO

31. ÉCHELLE ATOMIQUE ET ÉCHELLE HUMAINE.

Pour représenter les réactions chimiques on pourrait figurer les atomes par des lettres : Exemple

$$\underset{\text{un atome de soufre}}{s} + \underset{\text{une molécule d'oxygène}}{o_2} \longrightarrow \underset{\text{une molécule de gaz sulfureux.}}{so_2} \qquad \left[\text{réaction } \textbf{\textit{individuelle}}\right]$$

Chaque lettre représenterait la masse réelle d'un atome (*échelle atomique*).

Par commodité on convient de considérer des réactions de groupe, comprenant un ensemble de $\mathfrak{N}$ réactions individuelles identiques effectuéessimultanément; on écrit alors :

$$\underset{\mathfrak{N} \text{ atomes de soufre}}{S} + \underset{\mathfrak{N} \text{ molécules d'oxygène}}{O_2} \longrightarrow \underset{\mathfrak{N} \text{ molécules de gaz sulfureux.}}{SO_2} \qquad \left[\text{réaction } \textbf{\textit{de groupe}}\right]$$

Le facteur numérique $\mathfrak{N}$, pourvu qu'il soit très grand, signifie donc qu'on parle d'une réaction mettant en jeu une masse de matériaux plus proche de celle que nous avons l'habitude de manipuler (*échelle humaine*). Le facteur conventionnel $\mathfrak{N}$ permet donc de transposer les faits chimiques de l'échelle atomique à l'échelle humaine. Il est appelé ***nombre d'Avogadro;*** sa valeur est :

$$\mathfrak{N} \simeq 6{,}02 \times 10^{23}$$

De là découlent quelques définitions :

32. ATOME-GRAMME. MOLÉCULE-GRAMME. ION-GRAMME. — Par définitions :

a) Un atome-gramme (at-g) = $\mathfrak{N}$ atomes.

La masse de matière représentée par un atome-gramme est appelée *masse atomique-gramme*, ou, plus simplement, *masse atomique.*

b) Une molécule-gramme (mol-g) = $\mathfrak{N}$ molécules.

La masse de matière que contient une molécule-gramme est appelée *masse moléculaire-gramme.*

Pour éviter des confusions de langage, on adopte assez généralement aujourd'hui un nouveau terme : une molécule-gramme est encore appelée ***une mole.*** Sa masse est nommée *masse molaire.*

c) Un ion-gramme (ion-g) = $\mathfrak{N}$ ions.

33. VOLUME MOLAIRE.

La *mole* de tous les corps comprend $\mathcal{N}$ molécules, et, d'après l'hypothèse d'Avogadro aujourd'hui parfaitement établie par les nombreuses vérifications dont elle a été l'objet, une *mole*, amenée à l'état gazeux, doit occuper un volume caractéristique, le même pour tous les gaz pris dans les mêmes conditions de température et de pression. Ce volume est appelé ***volume molaire.*** Dans les conditions normales (0°, 76 cm de mercure) sa valeur est :

$$V \simeq 22{,}4 \text{ litres.}$$

34. POURQUOI LES VALEURS $\mathcal{N} = 6{,}02 \times 10^{23}$? $V = 22{,}4$ litres?

a) Avant d'avoir admis l'existence des atomes, les chimistes, s'appuyant sur les lois expérimentales pondérales et volumétriques, notamment sur la loi des nombres proportionnels, avaient convenu que la considération des masses des corps participant aux réactions pouvait se faire en prenant comme *masse de comparaison* ***1 gramme d'Hydrogène,*** le moins dense des éléments.

On notait, par exemple, qu'à *1 gramme d'hydrogène* s'unissaient :

$1 \times 35{,}5$ g de *chlore*,

$\frac{1}{2} \times 16$ g d'*oxygène*,

$\frac{1}{3} \times 14$ g d'*azote*,

$\frac{1}{4} \times 12$ g de *carbone*,

alors que, par ailleurs, d'autres réactions fournissaient les résultats suivants :

Carbone et *oxygène* : $\dfrac{\text{masse de carbone}}{\text{masse d'oxygène}} = \dfrac{1 \times 12}{2 \times 16}$.

Azote et *oxygène* : $\dfrac{\text{masse d'azote}}{\text{masse d'oxygène}} = \dfrac{1 \times 14}{1 \times 16}$.

Analyse du *tétrachlorure de carbone* : $\dfrac{\text{masse de carbone}}{\text{masse de chlore}} = \dfrac{1 \times 12}{4 \times 35{,}5}$.

1 g d'hydrogène, **35,5 g** de chlore, **16 g** d'oxygène, **14 g** d'azote, **12 g** de carbone, etc... étaient donc des masses de ces éléments telles que *toute combinaison de deux de ces éléments quelconques entre eux s'effectuait dans le rapport des masses respectives :*

$$\mathbf{R} = \frac{m}{n} \times \frac{\boldsymbol{X}}{\boldsymbol{Y}},$$

m et n étant des entiers généralement simples, $\boldsymbol{X}$ et $\boldsymbol{Y}$ les masses affectées aux éléments 1, 35,5, 16, 14, ...).

b) De proche en proche, en multipliant les analyses et les synthèses de corps purs dont la composition faisait l'objet de déterminations très précises, après, parfois, de longues hésitations sur le choix d'un nombre tel que ***X*** ou ***Y***, ou d'un multiple de ce nombre, on était arrivé à attribuer à chaque élément une masse ***A*** dite *masse atomique*, qui intervenait constamment, par un de ses multiples simples : $n \times A$ (n *entier* et *petit*) dans tout rapport de masse conforme aux lois pondérales. Précisément, les éléments cités plus haut avaient reçu comme masses atomiques, rattachées à leurs symboles :

$$H = 1; \qquad Cl = 35{,}5; \qquad O = 16; \qquad N = 14; \qquad C = 12;$$

c) Plus tard, après l'adoption de la théorie atomique, pour ne pas trop changer les habitudes prises, les chimistes décidèrent de conserver ces masses pour représenter les atomes-grammes. Toutefois, comme leur détermination exigeait des analyses et synthèses de laboratoire auxquelles l'hydrogène se prêtait mal, c'est l'*oxygène* qui fut choisi comme élément de référence. Or, dans le système initial dans lequel $H = 1$, la masse atomique de l'oxygène était, exactement $O = 15{,}87$. Le nouveau système adopta pour représenter la masse atomique de l'oxygène le nombre entier le plus voisin de 15,87, soit *16*.

O = 16

De ce point de départ découlent toutes les autres masses atomiques. Cette convention nouvelle n'a apporté qu'une perturbation minime à ce qui existait déjà. En effet, jusqu'au changement de base, les masses atomiques avaient été mesurées de proche en proche en adoptant la valeur *approchée*, commode : O = 16. Aucun changement n'a été nécessaire sauf pour l'hydrogène dont la masse atomique est devenue $1 \times \frac{16}{15{,}87} = 1{,}0080$ g, au lieu de 1 g.

On a ainsi établi $C = 12{,}010$; $N = 14{,}008$; $Zn = 65{,}38$ etc.... Ces nombres montrent que la précision acquise n'est pas la même pour tous les éléments. D'ailleurs, les dernières décimales ne sont envisagées qu'exceptionnellement dans les calculs des laboratoires et jamais dans ceux de l'industrie.

d) Nous verrons bientôt le principe d'une des méthodes qui ont permis le dénombrement des $\mathfrak{N}$ atomes qui constituent un atome-gramme. On a trouvé $\mathfrak{N} \simeq 6{,}02 \times 10^{23}$. C'est là une valeur numérique dont la complication ne doit plus nous étonner. Nous comprenons maintenant qu'elle découle des conventions anciennes, antérieures à la définition de cette constante universelle, qui la relient à 16 grammes d'oxygène. Le nombre $\mathfrak{N}$ étant ainsi fixé impose, par suite, pour le volume molaire normal, la valeur

$$V = 22{,}4 \text{ litres.}$$

Remarque :

Nous avons dit que le choix de l'oxygène comme élément de référence avait été dicté autrefois par des considérations d'ordre pratique, l'oxygène permettant de nombreuses combinaisons (oxydes) et fixant les masses atomiques des autres éléments avec une plus grande précision.

Mais l'oxygène des Chimistes, nous le savons aujourd'hui, n'est qu'un « *oxygène moyen* », mélange des trois isotopes naturels : $^{16}_{8}O$ (99,8 %) $^{17}_{8}O$ (0,04 %) et $^{18}_{8}O$ (0,2 %). *L'unité de masse atomique des chimistes* (*u. m. a.*) *a été choisie conventionnellement comme la 16e partie de la masse d'un atome moyen d'oxygène du mélange naturel.*

Plus précis, les Physiciens ont décidé de prendre comme atome de référence dans leurs mesures l'isotope le plus abondant $^{16}_{8}O$. Il en résulte entre les valeurs numériques des masses atomiques des Chimistes et celles des Physiciens de très faibles différences, toujours négligées dans les calculs de la Chimie classique.

35. LES MESURES DE ℳ.

Il s'agit réellement d'un dénombrement des atomes dans un atome-gramme, des molécules dans une mole, ou des ions dans un ion-gramme. Deux exemples feront comprendre comment on y parvient.

a) PAR L'ÉTUDE DES CRISTAUX.

Bien qu'il soit impossible de définir une molécule vraie dans le chlorure de sodium, pris à l'état cristallisé, on peut concevoir un cristal de ce corps (cristal ionique) comprenant ℳ ions Na^+ et N ions Cl^-, c'est-à-dire un cristal dont la masse est

$$23 + 35{,}5 = 58{,}5 \text{ grammes.}$$

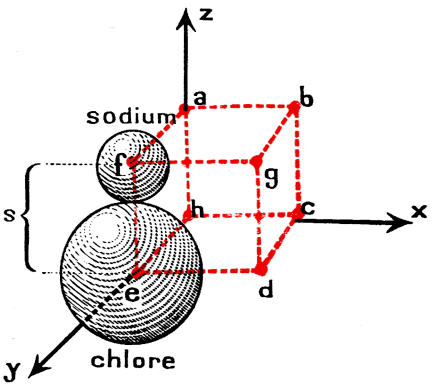


FIG. 53. — *Encombrement des atomes de chlore et de sodium dans le cristal de chlorure de sodium.*

Le problème pratique est donc de déterminer, par exemple, le nombre d'ions Na^+ dans 58,5 g de chlorure de sodium répondant à l'architecture connue, que représente la figure 53.

Or la densité du chlorure de sodium cristallisé a pu être déterminée; elle est :

$$d = 2{,}17.$$

Si on désigne par s l'arête $Cl^- — Na^+$ du motif cubique élémentaire *abcdefgh*, le volume de ce cube est s^3; il contient **4** ions Na^+; sa répétition engendre le cristal entier, chacun des ions Na^+ étant situé au sommet commun à **8** cubes élémentaires juxtaposés.

58,5 grammes de chlorure de sodium occupent un volume $v = \frac{58{,}5}{d} = \frac{58{,}5}{2{,}17}$ cm³ et correspondent à $\mathcal{M} = \frac{4.v}{8.s^3}$ ions Na^+.

Par application des propriétés des rayons X on a réussi à mesurer l'arête du cube élémentaire :

$$s = 2{,}81 \text{ Å} = \boldsymbol{2{,}81 \times 10^{-8}\ cm.}$$

Il en résulte :

$$\mathcal{N} = \frac{4}{8 \times \overline{2.81}^3 \times 10^{-24}} \times \frac{58{,}5}{2{,}17} \simeq \boldsymbol{6{,}07 \times 10^{23}}.$$

b) PAR ÉLECTROLYSE.

On sait (*Cours de Physique de Première*) que le passage du courant dans un électrolyte est dû au déplacement des ions qui transportent leurs charges vers les électrodes (fig. 54).

Ainsi, dans un voltamètre contenant une solution de nitrate d'argent, l'ion $\boldsymbol{Ag^+}$ se dirigeant vers la cathode y reçoit un électron qui neutralise sa charge positive. Il devient un atome ***Ag*** neutre, métallique, qui se dépose. La loi quantitative de Faraday précise que le dépôt de 1 atome-gramme d'argent correspond au passage de 96 500 coulombs.

Or la charge d'un électron a pu être mesurée en valeur absolue. Exprimée en coulombs elle est (§ 14).

$$|e| \simeq 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ coulombs.}$$

Un atome-gramme d'argent contient donc :

$$\mathcal{N} \simeq \frac{96\,500}{1{,}6 \times 10^{-19}} \simeq \boldsymbol{6{,}03 \times 10^{23}}\ \textit{atomes.}$$

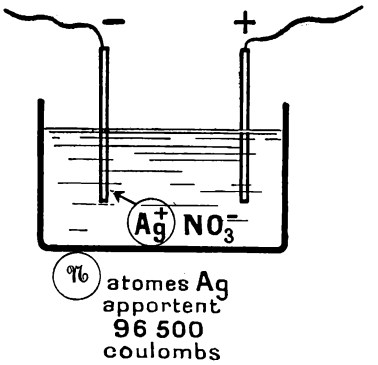


FIG. 54.
Electrolyse du nitrate d'argent.

c) RÉSULTATS.

Avant 1900 le nombre d'Avogadro n'était connu qu'avec une notable incertitude (20 à 30 %). Entre 1900 et 1915 de nombreuses déterminations ont amené la précision relative à 1 %. Vers 1912 JEAN PERRIN réussit à effectuer une très bonne mesure par extension des propriétés du mouvement brownien à des particules colloïdales en suspension dans les liquides, particules très petites mais néanmoins dénombrables. Il tirait ainsi la conclusion d'une série de travaux, tous convergents malgré des points de départ aussi divers que la viscosité des gaz, le mouvement brownien, le bleu du ciel, la discontinuité des charges électriques, les distances interatomiques dans les cristaux

« *On est saisi d'admiration devant le miracle de concordances aussi précises à partir de phénomènes si différents. D'abord qu'on retrouve la même valeur, pour chacune des méthodes en variant autant que possible les conditions de son application, puis surtout que les nombres ainsi obtenus par des chemins si divers coïncident, cela donne à la réalité moléculaire une vraisemblance bien voisine de la certitude.* »

(LES ATOMES).

Depuis cette époque de nouvelles méthodes, toujours plus précises, ont serré de plus près encore la réalité. On admet aujourd'hui la valeur suivante, rapportée au système des masses atomiques des Chimistes :

$$\underset{\text{(chimique)}}{\mathcal{N}} = (6{,}0240 \pm 0{,}0002)\,10^{23}.$$

EXERCICES

24. Pour vérifier a loi de Lavoisier, le chimiste Landolt effectua, en 1907, la réduction du sulfate d'argent par le sulfate ferreux; il obtenait un dépôt d'argent métallique. Calculer la masse de sulfate d'argent et celle du sulfate ferreux correspondant à la formation de 10 grammes d'Argent.

25. Que penser du texte suivant, imprimé en 1942 : « *Quand vous aurez donné quatre kilos de cuivre, ce sera exactement comme si vous aviez donné à l'agriculture un kilo de sulfate de cuivre destiné à sauver notre vin...* »?

26. Calculer la variation relative de la masse totale des corps réagissants aux cours des réactions chimiques :

$$2\,Al + \frac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 380 \text{ kcal}$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 97 \text{ kcal}$$

$$F_2 + H_2 \longrightarrow 2\,HF + 76 \text{ kcal.}$$

27. Quels sont les rapports des masses suivant lesquelles s'unissent :
le chlore et le sodium?
le phosphore et l'oxygène (formation d'anhydride phosphorique?)
le chrome et l'oxygène (formation de l'ion bichromate)?
le gaz carbonique et la chaux?

28. Exprimer la loi de Richter et Wenzel et la vérifier sur les atomes donnant les composés suivants :
gaz sulfureux
hydrogène sulfuré
eau.

29. Exprimer les rapports simples des lois de Gay-Lussac lors des réactions suivantes :
a) chlore + hydrogène $\longrightarrow$
b) azote + hydrogène $\longrightarrow$
c) oxygène + hydrogène (réaction effectuée à 150 °C)
d) oxygène + hydrogène (réaction effectuée à 15 °C).

30. Combien de molécules contient 1 cm³ de gaz
a) pris aux conditions normales?
b) pris aux conditions d'un vide très poussé (pression de 10^{-6} atmosphère), à 0 °C?
Rép. : $n \simeq 27\,000$ milliards.

31. Une molécule d'oléate de sodium occupe un volume assimilable à un parallélépipède de dimensions

$a = 12{,}3$ Å
$b = 6{,}64$ Å
$c = 7{,}56$ Å.

La densité de ce corps est 0,81 à l'état liquide. En admettant pour le nombre d'Avogadro la valeur $\mathcal{N} = 6 \times 10^{23}$, donner un ordre de grandeur de sa masse molaire.
Rép. : $M \simeq 300$.

32. Calculer le nombre d'Avogadro fourni par les données suivantes :
charge d'un électron :
$-(1{,}60184 \pm 0{,}00002)\,10^{-19}$ coulombs;
constante de Faraday pour l'électrolyse :
96 495,4 ± 1,8 coulombs.

PROBLÈME

1. On a placé un centième de milligramme de radium au centre d'une sphère de verre, de rayon intérieur 8 cm. Sur la paroi interne de la sphère, on a collé un petit écran en sulfure de zinc qu'on observe au microscope. On fait le vide dans la sphère. Le radium émet des particules α (noyaux d'hélium) dans toutes les directions et, chaque fois qu'une particule α atteint l'écran, on aperçoit une scintillation.

Sur chaque élément d'écran de surface 0,01 mm^2, on observe ainsi 19 scintillations en 100 s.

1° Calculer le nombre de particules α émises par un milligramme de radium en 1 minute.

3° On a déterminé le volume total d'hélium dégagé en un an par un milligramme de radium. On a trouvé 0,172 mm^3 (à 0° et sous la pression normale).

Déterminer, à 5 % près, le nombre d'Avogadro, c'est-à-dire le nombre d'atomes réels contenus dans un atome-gramme d'hélium, de masse atomique 4 et de volume 22 400 cm^3 dans les conditions normales.

Calculer la masse d'une particule α.

(Bacc. Toulouse-extraits.)

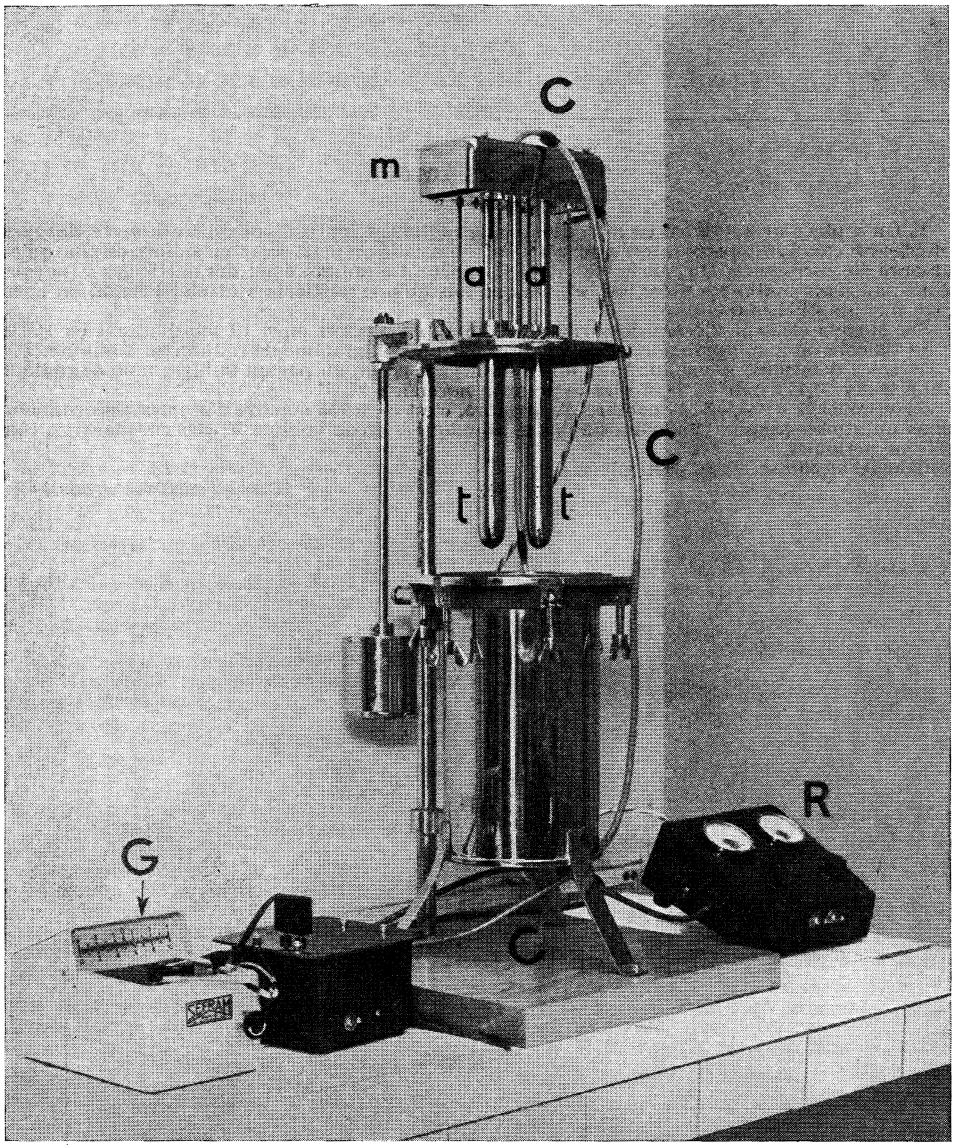


Photo communiquée par les Établissements Jouan.

FIG. 55. — **Appareil de cryométrie différentielle.**

La cuve métallique centrale renferme le double vase Dewar-D'Arsonval (cf. § 43). *Deux tubes perforés* **t** *plongent l'un dans le solvant pur l'autre dans la solution. Deux agitateurs dont les tiges sont en* **a** *travaillent à l'intérieur des tubes; ils sont entraînés par deux moteurs* **m**. *Le cable électrique* **C** *relie les soudures thermo-électriques au galvanomètre* **G**. *En* **R** *se trouve un dispositif permettant de régler, séparément, les vitesses de rotation des deux agitateurs.*

CHAPITRE V

DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES

A. GÉNÉRALITÉS

36. BUT. — Dans la mesure où un corps pur est constitué par des assemblages tous identiques d'atomes, assemblages que nous avons appelés *molécules*, il est important de connaître sa *masse molaire M*. En effet, ayant mesuré *M* on peut immédiatement en déduire, en divisant par le nombre d'Avogadro, la masse réelle d'une molécule; il est d'ailleurs plus intéressant, connaissant la composition élémentaire du corps pur envisagé, de fixer sa composition en atomes de chaque espèce.

Exemple : *Un composé est formé de carbone et d'hydrogène. L'analyse montre qu'il contient 6 grammes de carbone pour 1 gramme d'hydrogène. Sa masse molaire est 28 Quelle est la composition en atomes de sa molécule? C = 12; H = 1.*

Solution :

Pour 2 grammes d'hydrogène, il y a $6 \times 2 = 12$ grammes de carbone, soit 1 atome-gramme de cet élément.

La molécule contient donc :

n atomes de carbone ***pour 2n*** atomes d'hydrogène

[n : nombre entier].

La masse molaire admet, comme valeur :

$$M = 12 \times n + 1 \times 2n = 14 \times n.$$

Comme la mesure indique M = 28, il en résulte :

$$14\,n = 28$$

soit :

$$n = 2.$$

La molécule est donc formée de :

2 atomes de carbone **et 4** atomes d'hydrogène et peut s'écrire :

$$C_2H_4.$$

Conjuguée avec l'analyse chimique quantitative, la mesure des masses molaires est donc un moyen d'atteindre la composition de l'édifice atomique appelé molécule.

37. PRÉCISION A ATTEINDRE. — L'exemple précédent concernait l'*éthylène*, qui possède une molécule relativement simple. La détermination de n, nombre *entier*, aurait pu avoir lieu sans équivoque, même si la mesure de M, peu précise, avait donné comme résultat, par exemple, 24 grammes $\left(\text{erreur relative} : \frac{4}{28} = \frac{1}{7}\right)$. En effet, on aurait dû écrire, en traduisant l'expérience :

$$14\,n \simeq 24$$

soit :

$$n \simeq 1{,}71.$$

Comme on sait que n est certainement un nombre entier, il aurait suffi, en admettant que les mesures effectuées comportent d'inévitables erreurs, d'adopter $n = 2$, *valeur entière la plus voisine de 1,71.*

La remarque peut être étendue. ***Dans les cas, en fait assez nombreux, où la molécule est à structure simple (petites molécules) on peut se contenter d'une détermination approchée des masses molaires.***

Il serait toutefois imprudent de généraliser. La Chimie moderne se trouve aujourd'hui devant des problèmes de plus en plus difficiles quand elle veut connaître le contenu et la structure des molécules complexes (grosses molécules) formées par un grand nombre d'atomes. Aussi verrons-nous que les méthodes ont dû constamment se perfectionner en vue d'atteindre une précision de plus en plus grande. Par là même, suivant une loi générale dans l'évolution des sciences, elles ont ouvert aux chercheurs de nouveaux horizons et fait apparaître des phénomènes insoupçonnés.

38. LES ÉTATS MOLÉCULAIRES. — Les molécules, avons-nous dit (§§20, 21), sont bien définies comme unités de matière surtout dans les états *dispersés* (gaz, liquides, solutions non ionisées). Dans ces états elles suivent des lois d'autant plus simples et régulières qu'elles sont plus éloignées, en moyenne, les unes des autres, avec des mouvements indépendants les uns des autres.

Nous distinguerons deux domaines d'étude :

a) Mesure des masses moléculaires à *l'état gazeux*, par application de la *loi d'Avogadro-Ampère.*

b) Mesure des masses moléculaires *en solution*, par application des *lois de Raoult.*

B. LOI D'AVOGADRO-AMPÈRE

39. MOLE ET DENSITÉ GAZEUSE. — Rappelons la définition de la densité d'un gaz (1). C'est le rapport ***d*** suivant :

$$d = \frac{\text{masse } \mathbf{m} \text{ d'un certain volume } \mathbf{V} \text{ du gaz}}{\text{masse } \mathbf{m}' \text{ du même volume } \mathbf{V} \text{ d'air.}}$$ [les deux volumes sont mesurés dans les mêmes conditions de température et pression.]

Si, choisissant le volume ***V***, nous adoptons le volume moléculaire (22,400 litres dans les conditions normales), la masse ***m*** du gaz est précisément sa masse molaire ***M***; la masse ***m'*** d'air est : $m' = 1{,}293 \times 22{,}4$ *grammes.*

Donc :

$$d = \frac{\mathbf{M}}{1{,}293 \times 22{,}4} = \frac{\mathbf{M}}{28{,}96\ldots.}$$

Cette relation n'est qu'approchée, pour deux raisons

a) le volume molaire normal n'est pas exactement le même pour tous les gaz réels. Ce n'est que pour les gaz *parfaits* (cas idéal) qu'on a pu préciser en valeur numérique $V_{normal} = 22\,412$ cm³.

b) la densité d'un gaz réel n'est pas absolument indépendante des conditions de température et de pression.

C'est pourquoi, dans l'application pratique aux gaz réels, on doit se contenter de la relation approchée :

$$\boxed{\mathbf{M \simeq 29 \times d}}$$

Loi d'Avogadro-Ampère (1824) : ***La masse molaire d'un corps pur est pratiquement égale au produit par 29 de sa densité gazeuse.***

Les différentes espèces chimiques suivent d'autant mieux la loi d'Avogadro-Ampère qu'elles se trouvent, au moment de la mesure de ***d***, dans des conditions plus proches de l'état parfait. On dit que la relation $M \simeq 29 \times d$ traduit une ***loi limite.***

Étudions un exemple pratique d'application, très fréquent.

---

(1) Sans autre spécification, la densité d'un gaz est toujours prise par rapport à *l'air*, gaz de référence.

MÉTHODE DE MEYER[1]. — C'est une méthode remarquable par sa simplicité, appliquable rapidement à des corps liquides dans les conditions habituelles, dont le point d'ébullition n'est pas très élevé, ce qui est le cas de nombreux liquides organiques.

PRINCIPE : Vaporiser dans un récipient approprié **m** grammes de substance; mesurer la masse **m'** grammes de l'air chassé du récipient; déduire $\mathbf{d} = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{m'}}$, puis $\mathbf{M} \simeq 29 \times \mathbf{d}$.

APPAREIL (fig. 56). — L'appareil comprend un tube de verre de 40 à 50 cm de long et de diamètre intérieur voisin de 1 cm soudé à sa partie inférieure à un réservoir **A** et fermé à la partie supérieure par un bouchon **B**. Une tubulure **t** permet la communication avec une éprouvette graduée **E** disposée sur la cuve à eau. L'ampoule **A** et le tube sont placés à l'intérieur d'un manchon chauffant permettant d'obtenir autour d'eux une température supérieure de 20 °C ou 40 °C à la température d'ébullition normale de la substance à étudier. Pour cela, le moyen le plus souvent employé consiste à faire bouillir un liquide auxiliaire **L** convenablement choisi, pour réaliser ainsi autour de **A** une véritable enveloppe de vapeur.

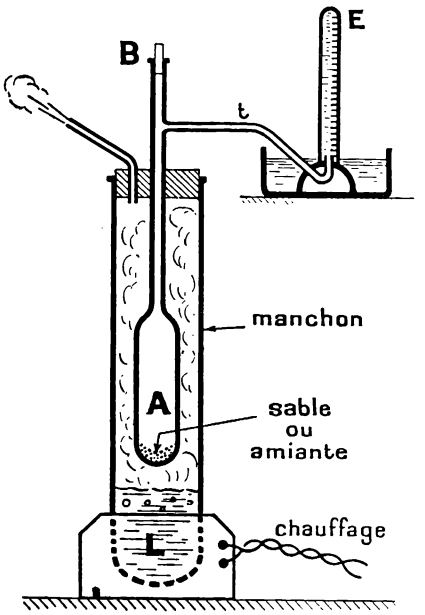


FIG. 56. — *Appareil de Meyer.*

La substance étudiée (quelques décigrammes suffisent généralement) est introduite dans une très petite ampoule **a**, légèrement bouchée par le bouchon rodé **b** ou terminée par une pointe effilée scellée à la lampe (fig. 57). Cette petite ampoule doit pouvoir pénétrer dans le tube quand l'orifice supérieur de celui-ci est débouché et tomber en **A** où sa chute est amortie par un peu de sable ou d'amiante. La masse **m** du liquide en expérience est déterminée avec précision, par double pesée.

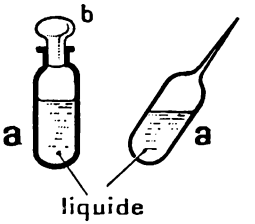


FIG. 57.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — Un moment avant la mesure proprement dite, l'orifice **B** étant fermé et l'éprouvette **E** disposée à côté de la sortie du tube à dégagement **t**, on chauffe le liquide **L**, qui entre en ébullition. Sa vapeur emplit le manchon;

(1) MEYER (v. notice biographique).

l'air contenu en **A** se dilate et des bulles s'échappent dans l'eau de la cuve. Quand ces bulles ne se dégagent plus, c'est qu'un *équilibre des températures* s'est finalement établi dans le manchon; cet équilibre ne devra plus être modifié par la suite; il faut donc veiller désormais à maintenir autour de **L** une chauffe très régulière. L'extrémité de la tubulure **t** est alors coiffée de l'éprouvette **E**, pleine d'eau.

Enlevant le bouchon de **B**, on introduit l'ampoule **a** dans le tube qu'on referme aussitôt. La petite ampoule tombe en **A**; le liquide qu'elle contient, porté ainsi brusquement à une température nettement supérieure à sa température d'ébullition, se vaporise rapidement, chassant le bouchon **b** (1), et prend, dans le réservoir **A**, la place d'un certain volume d'air refoulé. De l'air quitte donc le réservoir **A** et se rassemble dans l'éprouvette graduée. *Cet air est celui qui occupait le même volume que la vapeur sortie de* **a**, *dans les mêmes conditions de température et de pression.* Il ne reste plus qu'à déterminer sa masse **m'**.

CALCUL DE LA MASSE DE L'AIR RECUEILLI (fig. 58).

Si on désigne par :

V : le *volume* lu sur l'éprouvette graduée;

$a_{0,76}$: la *masse volumique* de l'air (conditions normales);

P_e : la *pression effective* de l'air recueilli, en mm de mercure;

t : la *température Celsius* de cet air;

la masse m' est donnée par la relation :

$$m' = V.a_{0,76}.\frac{P_e}{760}.\frac{1}{1+\alpha t}.$$

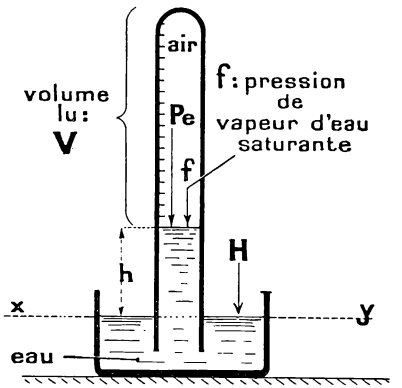


FIG. 58. — *Calcul de la masse d'un volume gazeux, dans des conditions déterminées de température et pression.*

La pression effective P_e est déterminée par l'égalité des pressions sur un même plan horizontal dans l'eau de la cuve, en des points *hors* de l'éprouvette et *dans* celle-ci. Dans le cas de la figure 58, par exemple, au niveau du plan XY :

$$H = P_e + f + \frac{h_{(mm)}}{13,6}.$$

H : pression atmosphérique actuelle; f : pression maximum de vapeur d'eau à la température t°; $\frac{h_{(mm)}}{13,6}$: hauteur de mercure équivalente à h_{mm} d'eau

Toutes les grandeurs sont exprimées en millimètres de mercure. On obtient finalement, comme masse d'air sec :

$$m' = V.a_{0,76}.\frac{H - f - \frac{h}{13,6}}{760}.\frac{1}{1+\alpha t}.$$

(1) Si on emploie une ampoule scellée à la lampe, on brise la pointe avant de l'introduire dans le tube.

Avant d'effectuer la mesure du volume V, il convient d'attendre quelques minutes pour que l'air reçu dans l'éprouvette ait le temps de se mettre à la température du milieu ambiant. Cette température est aussi celle de l'eau de la cuve et de la vapeur saturante d'eau, mélangée à l'air. La valeur numérique de f est fournie par une table.

PRÉCISION.

1. La méthode de Meyer ne peut fournir une très grande précision. Comme on emploie la relation $M \simeq 29d = 29\frac{m}{m'}$ on peut avoir à tenir compte des erreurs possibles sur **m** et sur **m'**. Mais l'incertitude la plus grave vient d'ailleurs. Seule la densité des gaz *parfaits* est indépendante de la température et de la pression. Or la vapeur libérée dans le réservoir **A** s'y trouve dans des conditions assez voisines de l'état liquide; elle est loin de se comporter comme un gaz parfait, ce qui justifie l'utilisation de la loi d'Avogadro-Ampère sous sa forme approchée. L'expérience montre cependant que, pour une opération bien conduite, l'incertitude relative $\frac{\Delta M}{M}$ ne dépasse pas 1 ou 2 %.

2. La méthode peut être perfectionnée en se rapprochant des conditions idéales. Si on effectue une série de mesures de la densité gazeuse d'un même corps à différentes températures sous une même pression, on obtient les résultats résumés par la

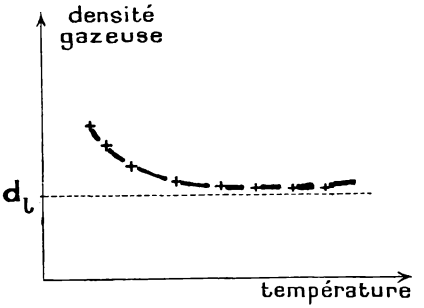


FIG. 59. — *La densité d'un gaz réel tend vers une limite, aux hautes températures.*

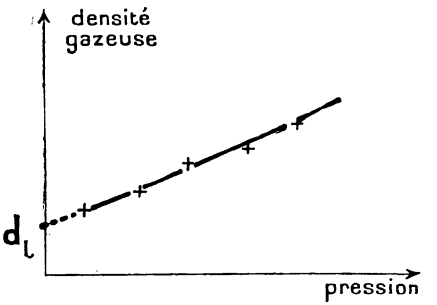


FIG. 60. — *Densité d'un gaz aux basses pressions.*

figure 59. Dans le domaine des hautes températures la densité gazeuse tend vers une limite fixe $\mathbf{d_l}$ **(densité limite).**

De même, si les mesures de densités ont lieu à température fixe sous des pressions de plus en plus faibles, on obtient les résultats de la figure 60. Sur ce graphique, on peut, par extrapolation, déterminer quelle serait la densité du gaz sous une pression nulle, correspondant à l'état parfait. Cette valeur $\boldsymbol{d_l}$ *est indépendante de la température.*

On peut alors appliquer la relation précise :

$$M = 28{,}979 \times d_l.$$

Elle conduit à une mesure *précise* de la masse molaire.

C. LOIS DE RAOULT[1]

40. LES SOLUTIONS DILUÉES.

Une solution est un mélange homogène de deux ou de plus de deux espèces chimiques. Nous nous bornerons aux cas de deux constituants. La substance la plus abondante est appelée **solvant**; l'autre est le **corps dissous** ou **soluté.**

Une solution *diluée* ou *étendue* comprend peu de soluté pour beaucoup de solvant. On doit se la représenter comme une population de molécules du soluté dispersées parmi des molécules du solvant beaucoup plus nombreuses.

CONCENTRATION. — *On appelle concentration* **c** *d'une solution le rapport de la masse* **m** *du soluté à la masse* **m'** *du solvant*;

$$c = \frac{m_{\text{soluté}}}{m'_{\text{solvant}}}$$

TITRE. — *Le titre* τ *d'une solution est le rapport de la masse* **m** *du soluté à la masse totale* $m + m'$ *de la solution*

$$\tau = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{soluté}} + m'_{\text{solvant}}}.$$

Les définitions précédentes montrent que si on augmente la masse du soluté, la masse du solvant restant constante, la *concentration* d'une solution peut varier de *0 à* ∞, pendant que le *titre* varie de *0 à 1.*

Dans la suite nous envisagerons seulement des solutions *très diluées*; la concentration ne dépassera pas, par exemple $\frac{1}{20}$ ou $\frac{1}{50}$. Dans ce cas, les valeurs de **c** et τ sont assez voisines pour que nous puissions les confondre en pratique. Dans des solutions de ce genre, les molécules du soluté sont, en moyenne, assez éloignées les unes des autres pour être indépendantes comme dans les états les plus dispersés (gaz cf. § 21). A la limite, quand cette indépendance peut être considérée comme parfaite, pour les dilutions extrêmes, on atteint l'état de *solution idéale.*

---

1) RAOULT (v. notice biographique).

CRYOMÉTRIE

41. CONGÉLATION COMMENÇANTE.

Expérience :

1. Refroidissons régulièrement de l'eau pure et notons, toutes les minutes par exemple, les indications d'un thermomètre immergé. Portons les résultats de ces observations sur un graphique. Quand la température atteint une valeur T_0 [1], l'eau se solidifie, et, pendant toute la durée de la solidification, la température reste constante (fig. 61 *a*). Reprenons la même expérience, cette fois en refroidissant une solution d'urée dans l'eau. A la température T_0 la solidification ne se produit pas. Elle commence à une **température T inférieure à T_0.** On voit alors apparaître dans le liquide les premiers cristaux, qui sont constitués par de la *glace*. Puis la température s'abaisse encore graduellement, avec lenteur, pendant que la solidification se poursuit (fig. 61 *b*).

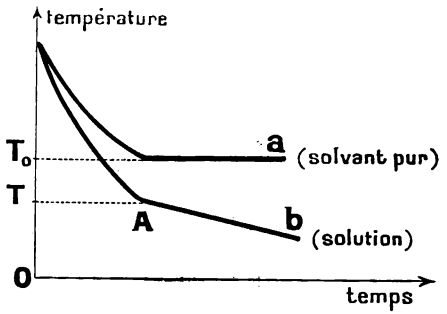


FIG. 61.

2. Le point anguleux **A**, sur la courbe inférieure, marque le début de la solidification de la solution. La différence des températures $T_0 - T$ est appelée *abaissement du point de congélation de la solution* ou ***abaissement cryométrique.***

3. La portion **Ab** de la courbe relative à la solution a une signification particulière. Pendant que des cristaux de glace se forment, la phase liquide s'enrichit peu à peu en urée et son titre en soluté augmente. *Chacun des points de Ab représente donc l'évolution de la température d'équilibre entre les cristaux de glace et une solution d'urée de titre déterminé.*

Les observations décrites pour cet exemple particulier sont générales pour les solutions étendues.

42. LOI DE RAOULT.

A la suite des travaux de BLAGDEN, le chimiste français RAOULT établit vers 1880 la loi suivante :

> LOI : *Pour des solutions **étendues et non électrolysables**, l'abaissement cryométrique est :*
>
> a) *proportionnel à la concentration (ou au titre qui lui est pratiquement égal);*
>
> b) *inversement proportionnel à la masse molaire du soluté.*

(1) T_0 est *zéro* degré pour l'eau pure, mais si on utilise pour l'expérience un thermomètre de précision il n'est pas rare d'observer un déplacement du zéro.

Si **m** grammes de soluté, de masse molaire **M**, sont dissous dans **m'** grammes de solvant, on peut donc écrire :

$$T_0 - T = K \cdot \frac{m}{m'} \cdot \frac{1}{M}$$

La constante **K** ne dépend que du solvant; c'est sa *constante cryométrique.* Voici quelques valeurs numériques :

solvant	K	solvant	K
Eau	1 850	Mononitrobenzène	6 900
Benzène	5 100	Mercure	39 000
Acide acétique	3 900	Camphre	44 500
Naphtalène	7 400	Plomb	132 500
Phénol	7 200		

La valeur de **K** est déterminée par des expériences de cryométrie appliquées à un même solvant qui sert à faire des solutions de concentrations *connues*, avec divers solutés dont les masses molaires sont *connues.* On peut aussi obtenir **K** par le calcul en utilisant les constantes physiques du solvant.

Application numérique de la loi : Dissolvons 1 gramme d'urée dont la mole s'écrit $CO(NH_2)_2 = 60$ dans 100 grammes d'eau. L'abaissement cryométrique est :

$$T_0 - T = 1\,850 \times \frac{1}{100} \times \frac{1}{60} \simeq 0{,}31^\circ \text{ C.}$$

C'est là, notons-le, un abaissement *faible.*

REMARQUES :

I. La loi de Raoult, « loi limite ». — Dès l'évolution de ses travaux, Raoult avait observé que la loi s'appliquait d'autant mieux que les solutions étaient plus diluées. Les données expérimentales actuelles le confirment par faitement. Par exemple si, étudiant des solutions de *saccharose*, de *glycérol*, d'*aniline*, dans un même solvant, l'eau, on trace des graphiques portant en abscisses les concentrations, en ordonnées les valeurs de **K** calculées d'après les résultats des mesures, on obtient les courbes ci-contre (fig. 62). Prolongées par extrapolation, vers les très faibles concentrations, ces courbes se rencontrent, pour $c = 0$, au même point qui définit une *valeur unique* $K = 1850$, indépendante du soluté. Le domaine d'application de la loi de Raoult est donc d'autant plus favorable qu'on se rapproche davantage des concentrations « *évanouissantes* ».

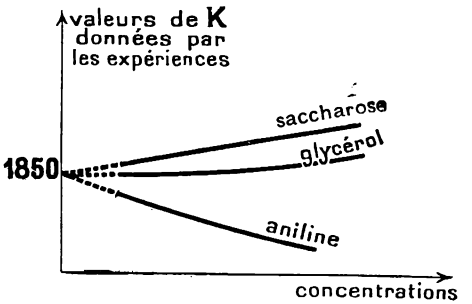


FIG. 62.

II. Abaissement cryométrique et rapport des « populations moléculaires ».— Désignons par $\mathcal{M}$ la masse molaire du solvant. Dans une solution de concentration $\frac{m}{m'}$ on trouve : n = nombre de moles du soluté $= \frac{m}{M}$; n' = nombre de moles du solvant $= \frac{m'}{\mathcal{M}}$; d'ou : $\mathbf{m' = n'.\mathcal{M}}$.

Or la formule de Raoult peut s'écrire

$$T_0 - T = K.\frac{m}{M}.\frac{1}{m'} = K.\frac{m}{M}\frac{1}{n'.\mathcal{M}} = \frac{K}{\mathcal{M}}.\frac{n}{n'} = R\frac{n}{n'}$$

R ne dépendant que du solvant, on voit que l'abaissement cryométrique est proportionnel à $\frac{n}{n'}$, c'est-à-dire au rapport entre *le nombre de molécules du soluté et le nombre de molécules du solvant constituant le mélange.*

III. Additivité des effets. — D'après ce qui précède, quand plusieurs solutés forment un mélange avec le même solvant, l'abaissement cryométrique observé doit être *la somme* des abaissements que fourniraient les divers constituants, introduits séparément. C'est ce que confirme l'expérience.

43. MESURES DE CRYOMÉTRIE CLASSIQUE.

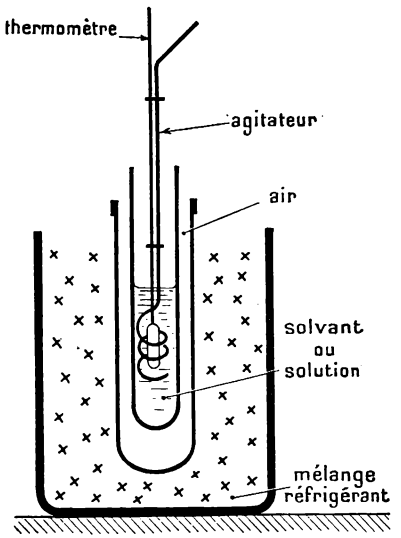


FIG. 63. — *Cryomètre simple.*

La relation de Raoult, exprimée sous la forme

$$M = K.\frac{m}{m'}.\frac{1}{T_0 - T} \qquad [1]$$

ramène la mesure de la masse molaire M à des mesures de masses (m et m') et à deux repérages de température (T_0 et T).

APPAREIL. — Sous sa forme simplifiée, utilisable dans de nombreux cas, l'appareil comporte un gros tube à essais dans lequel sont placés tour à tour le solvant et la solution. Un deuxième tube entoure le premier, ménageant une enveloppe d'air de quelques millimètres d'épaisseur pour rendre plus lents les échanges de chaleur avec le milieu réfrigérant extérieur (fig. 63). Comme il est indispensable de repérer la *température d'équilibre entre la phase solide* (*cristaux du solvant*) *et la phase liquide* (*solvant pur ou solution*), on doit agiter régulièrement entre deux lectures. On peut rendre solidaires l'agitateur et le thermomètre; celui-ci doit être un thermomètre de précsion comme un calcul précédent de $T_0 - T$ le faisait prévoir.

MESURES. — Dans les mesures ordinaires, on prend la température de congélation du solvant pur en construisant point par point une courbe de refroidissement du liquide, analogue à celle de la figure 61. On recommence ensuite la même expérience avec une solution de concentration connue. Il est essentiel d'utiliser *le même thermomètre* dans les deux opérations, pour éviter des erreurs inacceptables dues aux déplacements du zéro, qui obligent d'ailleurs à prendre la *température de congélation du solvant* dont on dispose. Souvent au cours du refroidissement, on passe à des températures inférieures à T_0 (pour le solvant pur) ou à **T** (pour la solution) sans voir apparaître les cristaux solides attendus. Les phases liquides sont alors en *surfusion.* On fait cesser ce phénomène gênant soit par agitation, soit par addition d'un très petit cristal du solvant.

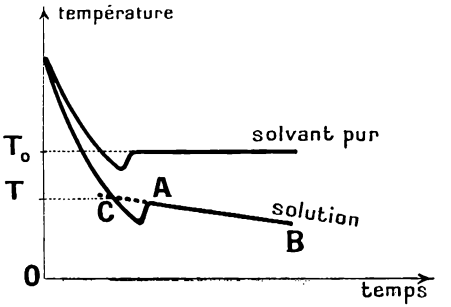


FIG. 64.

Les graphiques de la figure 64 traduisant des observations où on a enregistré, puis fait cesser la surfusion du solvant pur et celle de la solution. Pour ce dernier cas on peut admettre comme température de congélation commençante celle qui correspond au point **C**, intersection de la courbe de refroidissement avant la solidification avec la portion **AB** observée pendant le début de la solidification.

On peut éviter la surfusion en opérant non par refroidissement mais par *réchauffement* du solvant ou de la solution après les avoir partiellement solidifiés.

INCERTITUDE DES RÉSULTATS. — Exprimons, d'après la relation [1], l'incertitude relative sur **M** :

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta m}{m'} + \frac{\Delta m'}{m'} + \frac{\Delta(T_0 - T)}{T_0 - T}.$$

La constante **K**, caractéristique d'un solvant, peut être déterminée par la moyenne de nombreuses mesures; elle est connue avec une précision beaucoup plus grande généralement que celle des autres termes; on peut donc en principe ne pas tenir compte de $\frac{\Delta K}{K}$.

Δm et $\Delta m'$ relèvent des erreurs de pesées; la masse **m**, de l'ordre de 1 gramme par exemple, peut être déterminée aisément à moins de 1 milligramme près, ce qui donne: $\frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{1\,000}$. Si on admet sur **m'**, qui peut être de l'ordre de 100 grammes, la même erreur absolue, il vient : $\frac{\Delta m'}{m'} = \frac{1}{100\,000}$.

Reste à évaluer $\frac{\Delta(T_0 - T)}{T_0 - T}$. L'exemple numérique envisagé plus haut a montré que $T_0 - T$ reste généralement **très au-dessous de 1 degré.** Les repérages séparés

de T_0 et de T, même effectués avec un thermomètre au $\frac{1}{20}^{o}$, sur lequel on apprécie la $\frac{1}{2}$ division, donnent $\Delta T_0 = \Delta T \simeq \frac{1}{40}^{o}$.

D'où : $$\Delta(T_0 - T) \simeq 2 \times \frac{1}{40}^{o} \simeq \frac{1}{20}^{o}$$

et, en admettant : $T_0 - T \simeq 1^o$:

$$\frac{\Delta(T_0 - T)}{T_0 - T} \simeq \frac{\frac{1}{20}^{o}}{1^o} \simeq \frac{1}{20} = \frac{5}{100}.$$

Finalement, en comparant les ordres de grandeur, on voit que toutes les autres incertitudes relatives disparaissent devant ce dernier terme : *la précision sur la mesure de la masse molaire M est limitée par l'incertitude du repérage des températures.*

En pratique on améliore autant qu'on le peut les mesures en choisissant des thermomètres à mercure à la limite des possibilités de ce type d'instrument (thermomètre gradué en $\frac{1}{50}^{o}$; lectures à la loupe donnant le quart de division). Une bonne mesure cryométrique donne souvent la masse molaire avec une incertitude relative inférieure à **1 ou 2 %.**

Remarquons que fréquemment, d'après l'analyse faite au § 37, une telle précision n'est pas indispensable; une valeur approchée à 5 % et même à 10 % près est encore suffisante; mais nous avons dit qu'une telle remarque, favorable, ne peut être généralisée.

44. PERFECTIONNEMENTS. CRYOMÉTRIE DE PRÉCISION.

Comme la méthode des densités limites, la cryométrie est susceptible de devenir une méthode précise. On doit pour cela satisfaire simultanément à deux conditions :

a) appliquer la loi de Raoult sous sa forme de **loi limite.** Il faut donc expérimenter avec différentes solutions assez diluées pour se rapprocher de plus en plus de l'état infiniment dispersé des solutions idéales. Les résultats sont ensuite extrapolés à la concentration zéro.

b) profiter des techniques modernes pour réduire les erreurs sur les termes T_0 et T. On fait appel aux mesures de différences de températures par les **couples thermo-électriques**(1).

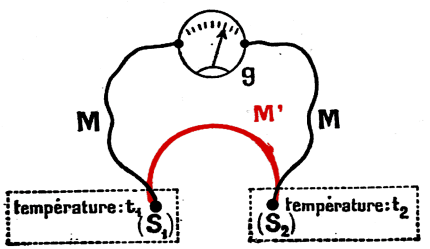


FIG. 65. — *Couple thermo-électrique.*

(1) Un **couple thermoélectrique** (v. *Cours de Physique classe de Math. Élém.*) comprend, en principe, deux *soudures* (S_1) et (S_2) de deux métaux différents (**M**) et (**M'**). Les deux fils M sont connectés aux bornes d'un *galvanomètre* **g** fonctionnant en voltmètre. Quand (S_1) et (S_2) sont respectivement portés à des températures différentes t_1 et t_2, une *force électromotrice* prend naissance dans le circuit; le voltmètre permet de la mesurer. L'expérience montre que *cette f. é. m. ne dépend que de la différence des températures* ($t_2 - t_1$). On peut donc graduer le cadran de l'appareil non plus en volts, mais directement en degrés. En montant en série plusieurs couples, on dispose d'un thermomètre électrique d'une grande sensibilité.

CRYOMÈTRE DIFFÉRENTIEL (fig. 66). — Cet appareil sert aujourd'hui à des mesures de précision. Il comprend un vase en verre, du type *Dewar-D'Arsonval*, à deux parois entre lesquelles on a fait un bon vide. Une cloison axiale, étanche, isolante, recouverte d'un vernis inaltérable, sépare deux compartiments **A** et **B**, ayant chacun une capacité de 300 à 500 cm³ environ. De nombreuses soudures : **S, S', S, S', S**, etc... (une centaine environ), appartenant au même circuit thermoélectrique, sont disposées alternativement de part et d'autre de la cloison; grâce à ce montage les forces électromotrices de tous les couples en série s'ajoutent. Dans une mesure classique la sensibilité est de l'ordre de $\frac{1}{1000}$ degré et, avec des précautions spéciales et un appareillage particulier, 10^{-5} degré! Grâce à un procédé optique ou mécanique, le voltmètre peut inscrire ses indications sur un cylindre enregistreur tournant à vitesse constante. Après étalonnage, on mesure donc directement la différence des deux températures T_A (compartiment *A*) et T_B (compartiment *B*) d'où le nom de cryomètre *différentiel*. Deux agitateurs commandés séparément par deux petits moteurs assurent l'homogénéité des températures en **A** et **B**.

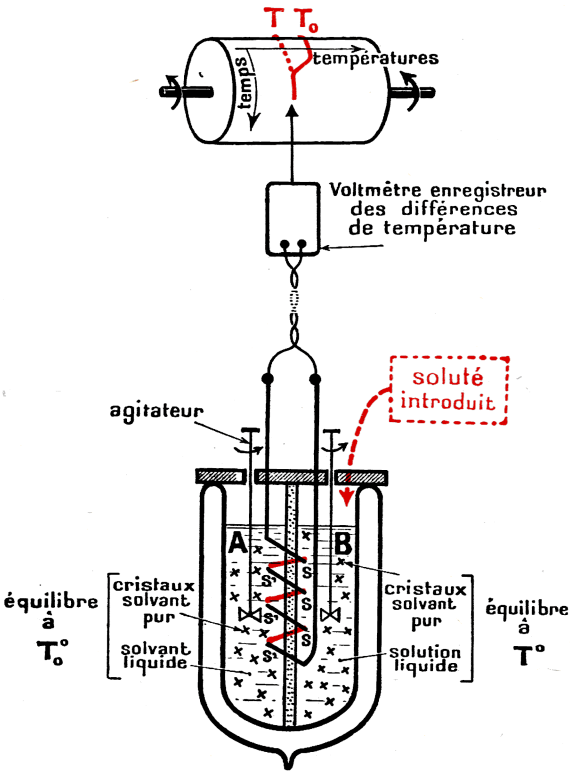


FIG. 66. — *Cryomètre différentiel, avec enregistrement graphique des températures.*

MESURES. — On applique la *méthode d'équilibre*. Après avoir introduit simultanément en **A** et **B** un mélange de cristaux et de liquide du solvant pur on note au voltmètre une f. é. m. nulle; donc :

$$T_A = T_B = T_0.$$

On apporte alors un peu de *soluté* dans **B**. Un nouvel état d'équilibre thermique s'établit dans ce compartiment entre la phase liquide (solution) et la phase solide (cristaux du solvant); d'où la température **T**. Comme le refroidissement est très lent à l'intérieur de l'enveloppe isolante, cet état d'équilibre n'évolue que très lentement et, pendant sa stabilisation apparente, l'enregistreur donne directement la différence

T_0 — T. A l'instant d'une lecture on prélève **quelques cm³** de la solution et on en mesure la concentration $c = \frac{m}{m'}$ par une méthode précise, physique ou chimique.

L'opération est ainsi répétée plusieurs fois, pour des solutions de concentrations variables, chacune se traduisant par un palier d'équilibre. En moins d'une heure, on peut disposer de 6 à 8 résultats donnant la grandeur (T_0 — T) en fonction de la grandeur (c). On les reporte sur un graphique tel que celui de la figure 67, dans lequel les abscisses représentent les concentrations c et les ordonnées les valeurs du quotient

$$\frac{T_0 - T}{c} = \frac{K}{M}.$$

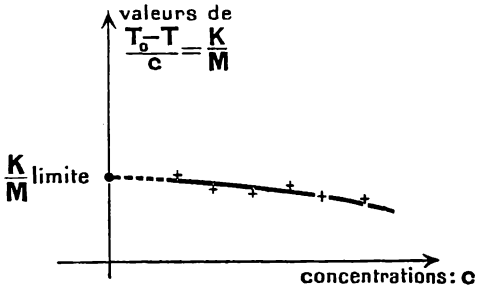


FIG. 67. — *Extrapolation en cryométrie.*

Une extrapolation, à la limite où c tend vers zéro, donne la valeur $\left[\frac{K}{M}\right]$ **limite** K étant connu, c'est cette valeur qui sert à calculer l'inconnue **M.**

Ainsi, bénéficiant à la fois des perfectionnements théoriques (passage aux conditions limites) et pratiques (progrès de la thermométrie), la cryométrie est devenue aujourd'hui une méthode de précision, capable d'aborder des problèmes difficiles.

ÉBULLIOMÉTRIE

45. ÉBULLITION DES SOLUTIONS.

a) OBSERVATIONS.

Sous la pression atmosphérique normale, l'eau pure bout à la température fixe de *100 °C.*

Sous la pression atmosphérique normale, une solution d'eau salée ou sucrée commence à bouillir à une température *différente de 100 °C* et la température à laquelle on obtient en équilibre les deux phases liquide et vapeur ne reste pas fixe pendant la durée de l'ébullition.

b) CAS PARTICULIER.

Envisageons seulement des solutions *diluées* où le soluté possède un point d'ébullition propre *très nettement supérieur* (de 100 °C par exemple) *à celui du solvant pur.*

D'une manière générale, pour de telles solutions, T_0 étant la température fixe d'ébullition du *solvant* pur pour une certaine pression, une *solution* dans ce solvant commence à bouillir, sous la même pression, à une température T *supérieure à* T_0.

La différence $T - T_0$ est nommée *élévation de la température d'ébullition de la solution par rapport au solvant pur*, ou encore **élévation ébulliométrique.**

De plus, dans ce cas, on constate que la phase vapeur est, au début de l'ébullition, constituée par du *solvant* pratiquement pur.

46. LOI DE RAOULT. — Raoult a trouvé expérimentalement la loi suivante, analogue à la loi de cryométrie :

Pour des solutions ***étendues non électrolysables,*** *dont le soluté est beaucoup* ***moins volatil*** *que le solvant, étudiées à pression* ***invariable,*** *l'élévation ébulliométrique est :*

a) *proportionnelle à la concentration (ou au titre).*

b) *inversement proportionnelle à la masse molaire du soluté.*

Avec les notations déjà définies :

$$T - T_0 = K' \cdot \frac{m}{m'} \cdot \frac{1}{M}$$

Le facteur **K'** ne dépend que du solvant et de la pression. Comme on opère généralement au voisinage de la pression atmosphérique normale, **K'** caractérise, pour cette pression, le solvant seul; c'est la *constante ébulliométrique.* Exemples :

solvant	K'	solvant	K'
Eau	520	Alcool	1 170
Acétone	1 680	Aniline	3 650
Acide acétique	3 180		
Benzène	2 500	Phénol	3 600

Ces valeurs de **K'** proviennent, comme les valeurs de **K** en Cryométrie, de mesures effectuées, pour chaque solvant, avec des solutés de masses molaires connues. On peut aussi les tirer de considérations théoriques, par le calcul.

Remarques

Les remarques déjà faites à propos de la cryométrie restent ici valables :

a) La loi de l'ébulliométrie est une « **loi limite** » vérifiée d'autant plus rigoureusement que les solutions sont plus étendues.

b) L'élévation ébulliométrique est proportionnelle au rapport des « *populations moléculaires* » du soluté et du solvant.

c) Les effets ébulliométriques sont « *additifs* ».

47. APPLICATION PRATIQUE. DIFFICULTÉ DES MESURES.

APPAREIL. — La figure 68 représente, très schématiquement, un modèle d'ébulliomètre moderne.

Un réservoir **A**, chauffé très régulièrement par un manchon garni d'une résistance électrique, contient tour à tour le solvant et la solution étudiée. Quand l'ébullition de la solution se produit, la vapeur formée s'échappe en grosses bulles par un col relativement étroit et entraîne des gouttes de liquide. En **B** se produit une condensation continue; on réalise donc dans cette région un *état d'équilibre permanent entre la phase liquide (solution) et la phase vapeur (solvant pur)*. Un thermomètre de précision, dont le réservoir plonge dans du mercure pour assurer une meilleure conduction thermique, repère la température **T.**

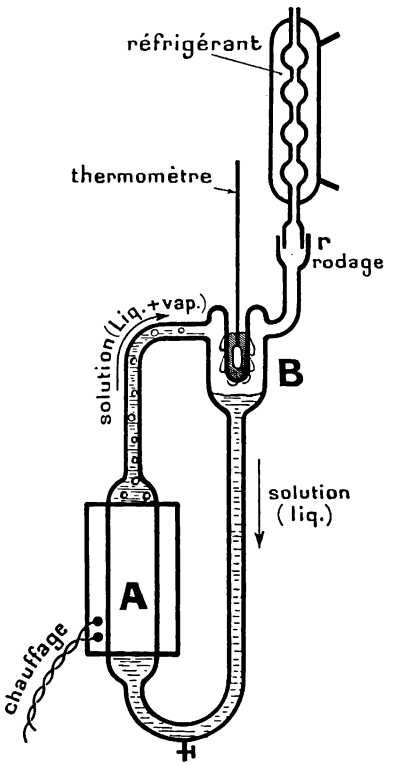


FIG. 68. — *Ébulliomètre.*

La phase liquide condensée est ramenée en **A** par un tube de retour. **B** communique avec l'extérieur par un réfrigérant; le solvant vaporisé s'y condense et, revenant en **B**, conserve à la phase liquide une composition pratiquement fixe pendant les mesures. On observe donc en fait une température de condensation sous une pression constante ce qui répond aux conditions d'application de la loi.

D'une manière analogue on prend la température d'ébullition du solvant pur : T_0.

Le joint rodé **r** peut servir, en séparant le réfrigérant, au remplissage de l'appareil.

PRÉCISION.

Les causes d'erreurs sont multiples :

1. La constante ébulliométrique **K'** est, pour un même solvant, *inférieure* à la constant cryométrique. Dans les mêmes conditions de mesure, l'effet ébulliométrique $T - T_0$ est donc plus faible que l'effet cryométrique.

2. La concentration de la solution est moins bien connue qu'en cryométrie, car, au moment de la lecture du thermomètre un peu de solvant en est parti.

3. Malgré des précautions spécialement prises (introduction de corps poreux ou de billes de verre dans le liquide) le phénomène de *surchauffe* ou retard à l'ébullition peut apporter des écarts souvent inadmissibles dans les résultats constatés.

4. Pour éviter des corrections incertaines qu'il faudrait apporter aux lectures du niveau thermométrique, la colonne de mercure doit être observée en **B** à travers plu-

sieurs épaisseurs de verre entre lesquelles circule la phase vapeur chargée de gouttelettes de liquide; la difficulté des lectures n'est pas négligeable.

5. La ***pression*** sous laquelle les phases liquide et vapeur sont en contact exerce, à la précision exigée par de telles mesures, une influence notable sur la valeur de T, comme sur celle de T_0. Il convient de faire deux mesures très rapprochées dans le temps pour ne pas avoir à tenir compte des variations éventuelles de la pression atmosphérique.

Grâce à des perfectionnements dans les détails, en particulier par la construction d'ébulliomètres différentiels à couples thermoélectriques, et au prix d'une complication des appareils de plus en plus grande, on reste parfois en dessous d'une incertitude relative $\frac{\Delta M}{M}$ *de l'ordre de* **5** %.

L'ébulliométrie, méthode beaucoup moins précise que la cryométrie, est beaucoup moins employée.

D. LIMITES D'APPLICATION DES LOIS DE RAOULT

48. ÉLECTROLYTES.

a) MASSE FORMULAIRE. — Nous savons aujourd'hui que les électrolytes, en solution, ne sont pas à l'état moléculaire, mais à l'état d'ions. Si la notion de masse molaire ne peut donc être conservée, on peut cependant considérer la quantité de matière correspondant à l'association des ions-grammes (anion et cation) formant le même corps pur :

Exemples :

23 g Na^+ associés à 35,5 g Cl^- constituent 58,5 g **NaCl**

2 g H^+ associés à 96 g SO_4^{--} constituent 98 g H_2SO_4

58,5 g NaCl, 98 g H_2SO_4 peuvent recevoir le nom de **masses formulaires** pour ces corps.

b) OBSERVATION. — On doit se demander comment les substances électrolytes, très nombreuses (acides, bases, sels dissous dans l'eau), se comportent vis-à-vis des lois précédentes. Raoult, d'ailleurs, au début de ses travaux, n'avait fait aucune distinction entre électrolytes et non-électrolytes.

Dans tous les cas, l'expérience montre que les effets cryométrique et ébulliométrique sont *plus élevés* que ne l'indique le calcul fait en attribuant à chaque soluté sa masse formulaire « M », définie plus haut. Si, par exemple, on compare les valeurs des cons-

tantes cryométriques limites $K = \text{« M »}.\frac{m'}{m}.(T_0 - T)$, on trouve, dans le cas de l'eau :

— pour une solution *non électrolysable* : 1 850
— pour une solution *NaCl* : $2 \times 1\,850$
— pour une solution Na_2SO_4 : $3 \times 1\,850$.

Les valeurs fournies par les expériences avec les électrolytes sont des *multiples entiers simples* des nombres connus pour les non-électrolytes.

c) THÉORIE D'ARRHÉNIUS ET SON ÉVOLUTION. — C'est en 1887 qu'ARRHÉNIUS, pour expliquer ces anomalies curieuses, mais d'allure *simple*, posa les fondements de la théorie des ions dont l'usage, sous sa forme la plus élémentaire, nous est familier.

Le chlorure de sodium donne en solution dans l'eau autant d'ions Cl^- que d'ions Na^+. Pour expliquer l'anomalie cryométrique, il suffit d'admettre qu'en solution diluée il est entièrement dissocié et que *chacun des ions se comporte comme une particule indépendante*, concourant, comme une molécule ordinaire, à produire l'abaissement cryométrique observé, *double* de celui qu'on pouvait attendre. Le sulfate disodique qui donne, lui, trois ions : SO_4^{--}, Na^+, Na^+ produit un effet *triple*... etc....

Quand un électrolyte n'est que partiellement dissocié, on peut prévoir quel sera l'effet cryométrique observé si on connaît le degré de dissociation ionique α, nombre variant de 0 à 1 défini ainsi :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de « molécules » dissociées}}{\text{nombre de « molécules » initialement dissoutes}}.$$

Soit le cas d'un électrolyte *binaire* (donnant deux ions). Si l'on met en solution n molécules, $n.\alpha$ sont dissociées et donnent $2n.\alpha$ ions. Il reste $n - n\alpha = n(1 - \alpha)$ molécules intactes dans la solution et le nombre total de **particules libres** indépendantes est donc :

$$n(1 - \alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha).$$

Tout se passe comme si la « *population moléculaire* » du corps dissous avait été multipliée par $(1 + \alpha)$ et l'abaissement cryométrique doit être :

$$T_0 - T = K.\frac{m}{m'}.\frac{1}{M}(1 + \alpha).$$

Prenant cette relation à rebours on peut, mesurant $(T_0 - T)$, m, m', et connaissant K et M, tirer de la cryométrie une mesure de α.

L'accord entre cette théorie simple et l'expérience est satisfaisant tant qu'on s'en tient aux électrolytes faibles (acides, bases faibles) peu dissociés en solution. Les valeurs de α ainsi trouvées concordent assez bien avec celles que donnent d'autres méthodes. Mais, depuis ARRHÉNIUS, la théorie des ions a été profondément remaniée, car elle est insuffisante pour expliquer comment se comportent dans la plupart des cas les *électrolytes forts* (acides et bases forts, tous les sels). Il faut faire appel à de nouvelles notions, en particulier tenir compte du fait que les ions, particules électrisées sont

soumis à des forces d'attraction et répulsions mutuelles et ne doivent pas être considérés comme absolument indépendants les uns des autres. Dès que les concentrations ne sont plus très faibles, on s'éloigne très vite de l'état des solutions idéales.

Cette adaptation de la théorie à l'expérience, opérée par de nombreuses retouches, est d'ailleurs très fructueuse; elle a suivi les progrès de la cryométrie de précision. Actuellement l'orientation des recherches a été, pour ainsi dire, renversée : les mesures cryométriques effectuées sur des électrolytes dont la masse formulaire est depuis longtemps connue contribuent à élucider les propriétés de leurs solutions.

49. MACROMOLÉCULES ET ÉDIFICES ATOMIQUES NON LIMITÉS.

1. On rencontre assez souvent des édifices formés d'un petit nombre d'espèces élémentaires, chacun des éléments étant représenté par un grand nombre d'atomes :

Exemple :	$(CH_2)_n$	*polythène*
	$(CF_2)_m$	*téflon*
	$(CH_2O)_p$	*glucose*
	$(C_6H_{10}O_5)_q$	*amidon*
	$(C_5H_8)_r$	*caoutchouc naturel.*

Pour ces substances, l'analyse chimique fixe bien, sans discussion, un *motif*, tel que (CH_2), (CF_2), ... (C_5H_8)... mais la répétition de ce motif **n**, **m**, ... **r**... fois ne peut être précisée que si **n**, **m**, ... **r**..., nombres *entiers*, ne sont pas trop grands, car nous avons vu que le choix de ces nombres, sans ambiguïté, dépend de la précision des mesures fondées sur les lois de Raoult ou d'Avogadro-Ampère. Beaucoup d'entre eux, trop élevés, n'ont pu encore être déterminés avec certitude, même en s'adressant à d'autres méthodes. Quand on peut montrer que **n** est *fixe* pour un même corps pur, on dit que ce corps est formé de **molécules géantes** ou **macromolécules.** Si le motif principal s'apparente à la structure d'une substance plus simple, on dit qu'on a affaire à un **haut polymère** de cette substance. Ainsi le *caoutchouc* est un haut polymère de l'*isoprène*, dont la molécule, bien définie, est C_5H_8; on pense que sa masse molaire est supérieure à 60 000. Pour le *glucose*, par contre, $(CH_2O)_p$, on a pu déterminer **p** sans grande difficulté : $p = 6$ et la molécule est donc $C_6H_{12}O_6$; c'est un **bas polymère** de l'*aldéhyde formique* CH_2O.

2. Dans d'autres cas, les macromolécules, très complexes, contiennent un très grand nombre d'atomes. La masse molaire, alors très élevée, ne permet pas d'appliquer les lois de Raoult dans des conditions où les effets cryométriques ou ébulliométriques sont sensibles(1). L'*insuline* (masse molaire $\simeq 41\,000$), l'*ovalbumine* (masse molaire comprise entre 30 000 et 40 000) ont été étudiées par d'autres méthodes.

---

(1) On s'est orienté, pour accroître la précision des mesures, vers des solvants dont la constante cryométrique est élevée (*camphre* : $K \simeq 45\,000$); mais le gain de sensibilité n'est finalement pas très grand (incertitude sur la valeur de K).

3. Nous avons mentionné (§ 25) l'existence d'**édifices atomiques non limités**, identiques par leur composition chimique (obéissant à la loi des proportions définies) mais différents par le nombre des atomes agglomérés. On peut alors, seulement, attribuer à la substance étudiée, une « *masse molaire moyenne* ». La distinction entre ce cas et ceux des hauts polymères ou des molécules géantes est souvent difficile à établir.

4. Enfin on rencontre des corps purs qui échappent à toute application des méthodes précédentes, soit qu'on ne trouve pas pour eux des solvants cryométriques convenables, soit qu'ils ne peuvent supporter, sans se décomposer, les températures nécessaires à l'ébulliométrie. La Chimie organique en fournit de nombreux exemples dans son très vaste domaine (*résines, celluloses,* ...) plus spécialement en **chimie biologique** (*protéines, albumines...*).

De plus, dans le cas où une substance est dissoute, il arrive que sa molécule ne conserve pas l'intégrité initiale, sans pour cela donner des ions; elle se rompt parfois en fragments moins gros, ou, au contraire, donne avec les molécules voisines des *associations moléculaires* (acide acétique).

En résumé, les méthodes physiques d'Avogadro-Ampère et de Raoult présentent un double aspect.

a) ***à l'origine,*** elles ont été employées, avec une précision modeste, mais suffisante à la ***détermination des masses molaires.*** En liaison avec l'analyse chimique quantitative, elles ont précisé la structure simple des *petites molécules.*

b) ***perfectionnées*** sans cesse pour répondre aux exigences des recherches de plus en plus précises, elles contribuent à découvrir certaines ***propriétés des arrangements atomiques complexes*** constituant la matière.

EXERCICES

33. 2,6 grammes de *cyanogène*, composé uniquement de carbone et d'azote contiennent 1,4 gramme d'azote. Sachant que la densité gazeuse du cyanogène est 1,8 à 3 % près, donner la formule exacte de ce corps.

34. Un carbure d'hydrogène a comme formule C_nH_{2n+2}. La mesure de sa densité de vapeur donne : $d \simeq 2{,}5 \pm 0{,}1$. Peut-on en déduire la formule et la masse molaire exactes?

35. Quelle est la densité de l'hydrogène sulfuré H_2S par rapport à l'air? par rapport à l'oxygène? Quelle est la masse volumique de ce gaz (calcul en C. G. S.)?

36. Sachant qu'une molécule de *glucose* peut s'écrire $(CH_2O)_n$, quelle est la formule brute exacte si en dissolvant 2 g de glucose dans 50 g d'eau l'abaissement cryométrique est 0,4 °C? (constante cryométrique de l'eau : 1 850).

37. L'analyse d'un certain carbure d'hydrogène indique qu'il contient autant d'atomes d'hydrogène que d'atomes de carbone. La densité de vapeur a été trouvée égale à 2,68. Quelle est la formule exacte du corps étudié? Quelle erreur relative compte la détermination de la densité?

38. Le *benzène* pur se solidifie à + 5,5 °C. On refroidit 100 g de benzène commercial impur; la solidification commence à + 4.29 °C.

Calculer la masse de l'impureté contenue dans 100 g de benzène commercial, sachant que sa masse molaire est 84 et qu'une mole de *naphtalène*, dissoute dans 5 kilogrammes de benzène abaisse le point de congélation commençante à 4,5 °C.

39. Quel est le volume occupé à 500 °C par 6,2 grammes de vapeur de *phosphore* (on admet qu'elle suit les lois des gaz parfaits?)

40. La densité du *soufre* à l'état de vapeur a pour valeurs 6,6 à 450 °C et 2,2 à 800 °C. Que peut-on en conclure au sujet de la molécule de soufre?

41. La constante cryométrique de l'eau étant 1 850, quelle masse de *sucre* $C_{12}H_{22}O_{11}$ faut-il dissoudre dans 100 g d'eau pour que la solution commence à se solidifier à — 0,1 °C? à — 0,2 °C?

42. Un thermomètre médical, plongé dans l'éther bouillant, marque 35,0 °C. En dissolvant 1 g d'alcool (C_2H_6O) dans 100 g d'éther, le point d'ébullition commençante s'élève, sous la même pression, à 35,54 °C. Sachant que le thermomètre est gradué en $\frac{1}{10}$ degré et qu'une loupe permet d'apprécier le quart de division, quelle est la constante ébulliométrique de l'éther et avec quelle precision est-elle connue?

43. Dans une mesure cryométrique, une masse $m = 1,5$ g de substance A est dissoute dans 165 g de solvant. L'abaissement cryométrique est 0,62 degré. Sachant qu'on emploie une balance sensible et fidèle au milligramme, que m a été déterminé par double pesée, que le thermomètre permet d'effectuer chaque lecture à $\frac{1}{100}$ de degré, quelle incertitude comporte la détermination de la masse molaire de A?

PROBLÈMES

2. — Sachant qu'une molécule d'un corps non électrolysable, dissoute dans 100 g d'eau, abaisse de 18°,4 le point de congélation de celle-ci, calculer les poids respectifs d'alcool ordinaire C_2H_6O, d'éther ordinaire $C_4H_{10}O$ et de sucre de canne $C_{12}H_{22}O_{11}$ qu'il faudrait dissoudre dans la même quantité d'eau pure pour que l'abaissement du point de congélation fût 0°,5.

Qu'arriverait-il si l'on dissolvait dans l'eau du chlorure de sodium? Quel poids faudrait-il en dissoudre dans 100 g d'eau pour abaisser le point de congélation de 0°,5, en supposant que la décomposition de la molécule ClNa fût totale?

C = 12, H = 1, O = 16, Na = 23, Cl = 35,5.

(Bacc. Math., Toulouse.)

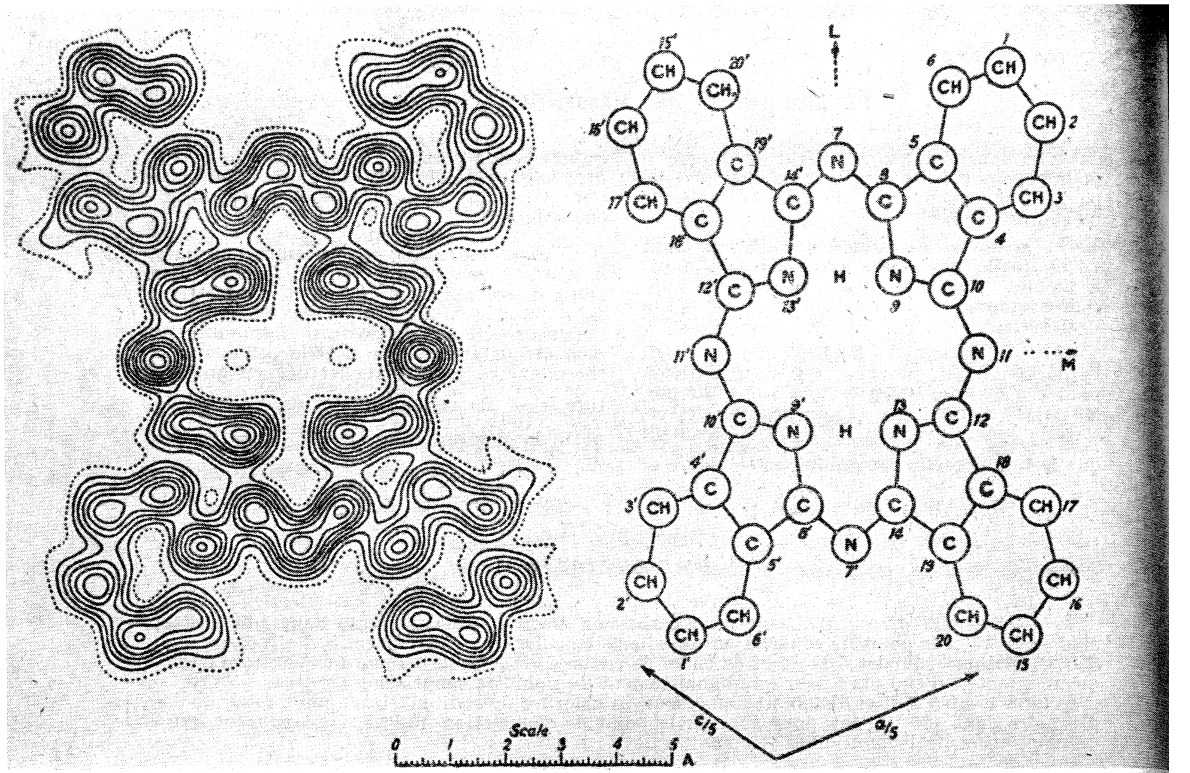
N. B. : Que remarquez-vous d'anormal dans le texte proposé? Pourquoi?

3. En appliquant au benzile dissous dans l'alcool la méthode ébullioscopique, un chimiste a obtenu les résultats suivants :

Poids de benzile dissous dans 100 *g* d'alcool.	Élévation du point d'ébullition.
11,98 *g*	0,494°
8,24 *g*	0,367°
5,45 *g*	0,257°
2,98 *g*	0,148°

Quelles sont les valeurs de la masse moléculaire du benzile que l'on peut tirer de ces différentes expériences et quelle est la valeur que l'on adoptera en définitive? On est tenu d'effectuer les calculs numériques (on emploiera la méthode graphique pour montrer comment ces différentes valeurs dépendent de la concentration). L'élévation moléculaire du point d'ébullition pour l'alcool sera prise égale à 11,5.

(Bacc. Math., Nancy.)



D'après Prof. Robertson (Glasgow).

Géométrie des molécules.

FIG. 69. — **A gauche :** *Répartition topographique des électrons dans une molécule organique de* ***phtalocyanine****, obtenue par des procédés de recherches physiques.*

A droite : *La formule développée attribuée, en accord avec l'analyse et les propriétés chimiques, à la phtalocyanine. On remarque qu'il n'est pas possible, dans la détermination physique des densités électroniques, de voir apparaître les atomes d'hydrogène* (1 *seul électron*), *soit isolés, soit liés aux atomes de carbone.*

C'est un bel exemple de contribution mutuelle de la Chimie et de la Physique à l'établissement des structures moléculaires.

CHAPITRE VI

REPRÉSENTATION DES STRUCTURES

Dès qu'on imagine la matière comme formée d'atomes qui s'assemblent à la manière dont se groupent les lettres d'un alphabet pour former des mots, il est naturel de chercher si ces réunions n'obéissent pas à des règles pré-établies et constamment respectées.

Autrefois on se préoccupait surtout du *nombre* des atomes de chaque espèce composant une molécule. En remarquant que tel élément, par association ou par substitution de ses atomes à un certain nombre d'atomes d'autres éléments, marquait ainsi un *équilibre numérique* de présence, on avait pu attribuer à chacun un nombre appelé **valence.** Aujourd'hui le problème s'est en même temps déplacé et approfondi. On s'applique à distinguer dans la multitude des corps purs la *nature des forces* qui maintiennent chacun des atomes à proximité des atomes voisins, assurant à un édifice sa cohésion. Ainsi ont été précisés quelques types de **liaisons chimiques.**

Les deux notions de *valence* et *liaison chimique*, bien que proches, ne doivent pas être confondues. La première est surtout utile aux débutants en Chimie, car elle permet, avec un effort minimum de mémoire, d'enregistrer et de classer de très nombreuses réactions. La seconde doit s'appuyer sur des connaissances plus étendues; elle tend à faire de la Chimie une *science dérivée de la Physique* et soumise à des lois tout aussi rigoureuses, ce qui amène non seulement à mieux comprendre les réactions déjà connues, mais, dans une certaine mesure, à les orienter, ou a en prévoir de nouvelles.

Nous verrons comment l'ancienne considération des valences a conduit, dans la représentation schématique des molécules, à des modèles d'une grande commodité et d'une surprenante exactitude.

A. VALENCES

50. VALENCE PAR RAPPORT A L'HYDROGÈNE.

VALENCE D'ADDITION. — Considérons des espèces chimiques formées par l'union *directe* d'un élément avec l'hydrogène. L'analyse donne le nombre des atomes d'hydrogène qui s'unissent à un atome de l'élément envisagé :

Exemples :

HCl	**HBr**	**HI**	**HLi** hydrure de lithium	**HNa** hydrure de sodium
H_2O	**H_2S**	**H_2Se** hydrure de sélénium	**H_2Ca** hydrure de calcium	
H_3N	**H_3P** hydrogène phosphoré	**H_3As** hydrogène arsénié		
H_4C méthane	**H_4Si** silane.			

En *convenant que la valence de l'hydrogène est 1*, nous pourrons dire que

Cl	**Br**	**I**	**Li**	**Na**	dont un atome s'unit à un atome d'hydrogène **ont la valence 1** ou sont	: **univalents**
O	**S**	**Se**	**Ca**		sont	: **divalents**
N	**P**	**As**			sont	: **trivalents**
C	**Si**				sont	: **quadrivalents.**

Les combinaisons binaires directes avec l'hydrogène permettent ainsi de définir aisément la **valence d'addition** des éléments.

VALENCE DE SUBSTITUTION. — Tous les métaux ne se combinent pas directement à l'hydrogène (Ex. : Ag, Cu, Zn, Al, ...) mais tous donnent des sels, résultant typiquement du remplacement de l'hydrogène des acides.

Exemples :

$$\underbrace{2(H^+ + Cl^-)}_{\text{acide : chlorhydrique}} + Mg \longrightarrow \underbrace{Mg^{++} + 2Cl^-}_{\text{sel : chlorure de magnésium.}} + \overline{H}_2\uparrow$$

Ici, un atome **Mg** a remplacé deux atomes **H.** On verrait de même que

1 atome **Na** remplace ***1*** atome **H**
1 atome **Zn** remplace ***2*** atomes **H**
1 atome **Al** remplace ***3*** atomes **H.**

Quand l'action directe d'un métal sur les acides ne se produit pas, on peut raisonner indirectement; il suffit qu'on ait pu isoler un composé du métal — obtenu de manière indifférente — et en faire l'analyse. Ainsi :

— *l'oxyde cuivrique* **CuO** définit pour le *cuivre* la valence 2, car la valence de l'oxygène (obtenue par addition) est 2.

— *le chlorure platinique* **$PtCl_4$ définit** pour le *platine* la valence 4, car la valence du chlore (addition) est 1.

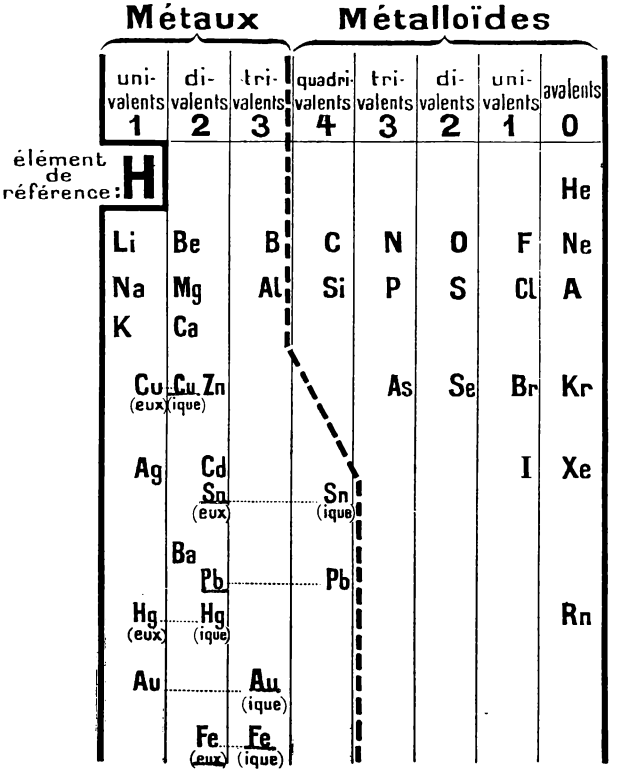
Ainsi, de proche en proche, parfois après des hésitations d'autant plus longues que les composés choisis étaient moins bien définis ou plus difficiles à analyser, en profitant au mieux des analogies de propriétés chimiques, on a pu, au siècle dernier, affecter à chaque élément un nombre : sa *valence.*

GÉNÉRALISATION. — Définition : La valence d'un élément est un nombre qui caractérise sa capacité d'addition ou de substitution aux autres éléments.

En attribuant à ***l'hydrogène*** *la valence* $\boxed{1}$, *la valence d'un élément est représentée par le nombre d'atomes d'hydrogène qui s'unissent où se substituent à 1 atome de cet élément.*

51. TABLEAU DES VALENCES DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS.

Basé uniquement sur les considérations des propriétés chimiques, le tableau suivant résume les valences habituelles des principaux éléments. Les métaux sont classés par valences croissantes, à côté des métalloïdes, classés par valences décroissantes :



Il faut rapprocher ce tableau de la classification périodique des éléments (p. 42).

Avec la disposition adoptée ici on retrouve les colonnes du tableau périodique; 37 atomes inscrits (les seuls que l'on rencontre pratiquement dans la chimie courante) *y reprennent les positions respectives qui leur étaient assignées par leurs numéros atomiques.*

Ce rapprochement suggère qu'il doit exister, entre la valence et la structure des atomes, un lien étroit.

On doit cependant noter plusieurs particularités.

a) Variabilité de la valence. — Certains éléments possèdent, selon les composés qu'ils forment, des valences différentes :

Ex. : Cu : (1) dans les composés cuivreux, (2) dans les composés cuivriques;
Fe : (2) dans les composés ferreux, (3) dans les composés ferriques.

Des cas de ce genre ont été soulignés dans le tableau.
D'ailleurs, au cours des réactions, la valence peut ou non changer de valeur.

Exemple du fer :

$$\underset{\text{la valence 2 se conserve}}{FeSO_4 + BaCl_2 \longrightarrow FeCl_2 + BaSO_4} \quad [\text{réaction du type SEL + SEL}]$$

$$\underset{\text{la valence passe de 2 à 3}}{2\,FeCl_2 + \overbrace{HCl + HClO}^{\text{eau de chlore}} \longrightarrow 2\,FeCl_3 + H_2O} \quad [\text{réaction du type OXYDATION}]$$

$$\underset{\text{la valence passe de 3 à 2}}{Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2\,FeO + H_2O} \quad [\text{réaction du type RÉDUCTION}]$$

b) Valence zéro. — Les *gaz rares* de l'air (He, Ne, A, ...) sont totalement inertes et ne donnent lieu à aucune réaction chimique; on les a nommés *avalents* (valence = 0).

c) Valences chimiques supérieures à 4. — Si l'on s'en tient à la stricte définition de la valence (addition ou substitution) certains éléments manifestent parfois des valences supérieures à 4, que le tableau précédent ne mentionne pas.

Voici quelques exemples :

S	$\longrightarrow$	H_2S : acide sulfhydrique	Valence : 2
		SO_2 : anhydride sulfureux	: 4
		SO_3 : anhydride sulfurique	: 6
N	$\longrightarrow$	NH_3 : ammoniac	: 3
		NO_2 : peroxyde d'azote	: 4
		N_2O_5 : anhydride nitrique	: 5
P	$\longrightarrow$	PH_3 : hydrogène phosphoré	: 3
		P_2O_5 : anhydride phosphorique	: 5
I	$\longrightarrow$	HI : acide iodhydrique	: 1
		I_2O_5 : anhydride iodique	: 5
		I_2O_7 : anhydride periodique	: 7

Les éléments à valences multiples peuvent donc prendre des valences supérieures à 4; remarquons toutefois que la parité est souvent conservée (2, 4, 6 pour le soufre; 1, 5, 7 pour l'iode).

Le ***carbone*** a une valence invariable : ***4;*** celle de l'***oxygène*** est toujours ***2.*** Un élément n'a jamais une valence supérieure à 7.

d) Cas singuliers. — Pour un atome comme le *fer*, aucun rapport n'apparaît entre les valences rencontrées (2 dans les composés ferreux, 3 dans les composés ferriques) et la position de la colonne de la classification périodique des éléments (colonne VII) dans laquelle son numéro atomique le situe.

52. VALENCES DES RADICAUX.

Quand des composés qui réagissent sont au moins *ternaires*, c'est-à-dire contiennent plus de deux espèces d'atomes, comme H_2SO_4, HNO_3, $Ba(OH)_2$ ..., on constate que généralement la réaction n'affecte pas tous les atomes constituants. Ainsi, en traitant la baryte $Ba(OH)_2$ par l'acide sulfurique, la réaction s'écrit :

$$H_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow \underset{\downarrow}{BaSO_4} + 2H_2O.$$

Le groupement d'atomes [SO_4] s'est transporté « *en bloc* » du corps engagé (H_2SO_4) au corps formé ($BaSO_4$).

Les groupements d'atomes, auxquels on reconnaît ainsi une certaine indépendance qui les fait passer très souvent sans altération d'un composé dans un autre, ont été appelés ***radicaux.***

Un radical, jouant exactement le rôle d'un élément, mais d'un « *élément composé* » possède donc une valence.

Exemples :

RADICAUX

univalents		divalents		trivalent	
oxhydrile . . .	OH	sulfurique.	SO_4	phosphorique . . .	PO_4
ammonium . .	NH_4				
nitrique	NO_3				
méthyle	CH_3	méthylène	CH_2		
éthyle	C_2H_5				
phényle	C_6H_5				
acétyle.	CH_3CO_2				

Les chimistes ont longtemps cherché à *isoler* des radicaux sans y parvenir; ils en avaient conclu que l'existence des radicaux libres était impossible. Cette affirmation trop catégorique n'a pu être conservée de nos jours comme nous le verrons plus loin.

B. IDÉES SOMMAIRES SUR LES LIAISONS INTERATOMIQUES

Les différents types de liaisons chimiques se placent sous la dépendance d'une règle très générale :

Règle : *En se combinant, chacun des atomes qui participe à une réaction tend à prendre la configuration externe très stable du gaz rare le plus voisin de lui dans la classification périodique.*

LIAISON ÉLECTROVALENTE(1).

Considérons un atome de chlore et un atome de sodium dont nous figurerons seulement les couches électroniques externes (Na : 1 électron; Cl : 7 électrons) (fig. 70). Mis en présence ils obéissent à la règle précédente : le sodium abandonne un électron pour acquérir la configuration externe de l'atome de *néon*. Le chlore capte cet électron pour prendre la configuration externe de l'atome d'*argon*. Na devient *un ion positif* Na^+; Cl devient un *ion négatif* Cl^-. Par attraction électrostatique, les deux ions s'unissent pour former un ensemble stable.

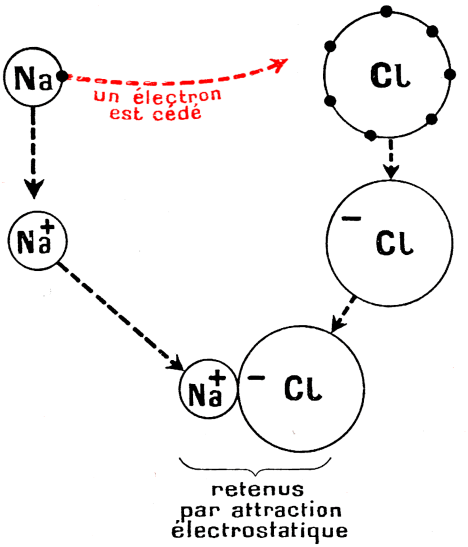


FIG. 70.

Quand les conditions expérimentales sont favorables (température ambiante ordinaire, absence d'eau) les ensembles (Na^+Cl^-) se groupent régulièrement de façon que toutes les forces d'attraction se compensent; on arrive au cristal de chlorure de sodium. Si le cristal est mis au contact d'un liquide capable de relâcher les liens électrostatiques (liquide ionisant comme l'eau) il se brise et les ions **Na^+** et **Cl^-** sont libérés.

Cette union est la liaison-type des substances *ionisées*. Elle est très répandue, car elle peut s'exercer non seulement entre deux atomes mais entre un radical (ion polyatomique) et un atome ($Na^+NO_3^-$); elle peut faire intervenir des ions portant plus d'une charge élémentaire ($Ba^{++}SO_4^{--}$). Elle est souvent assez fragile.

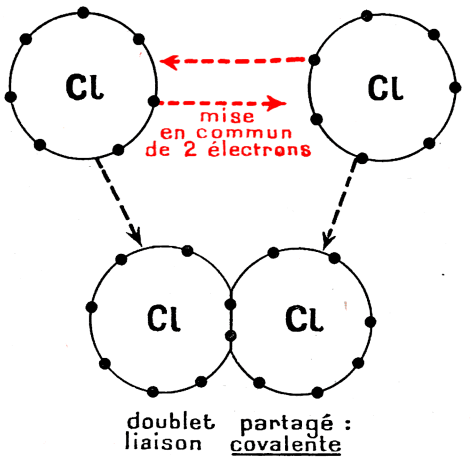


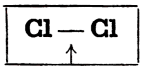
FIG. 71.

LIAISON COVALENTE(2).

Soient deux atomes de *chlore* que nous supposerons séparés (fig. 71). Chacun portant 7 électrons sur sa couche externe,

(1) On dit aussi : *électro-valence*, liaison *ionique*, liaison *hétéro-polaire*, liaison du type *métal-métalloïde*.
(2) On dit aussi : liaison *homopolaire*, *covalence*, liaison du type *métalloïde-métalloïde*.

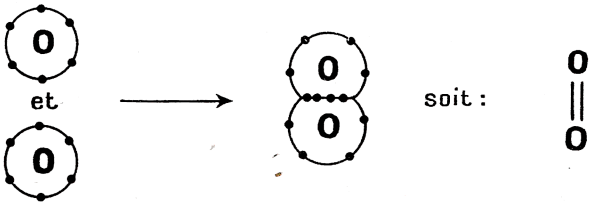
ils peuvent se prêter mutuellement un électron pour compléter cette couche à 8 électrons (structure de l'argon); on obtient alors la *molécule* de chlore dans laquelle ils sont unis par un ***doublet d'électrons mis en commun***, qui constitue la *liaison covalente*. Une liaison covalente présente donc une forme symétrique; elle se figure par un tiret entre les symboles :



liaison covalente

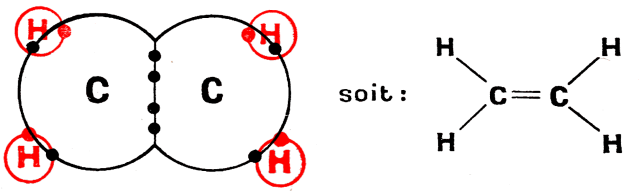
Autres exemples :

a) *la molécule* d'**oxygène** : L'atome d'oxygène a 6 électrons sur sa couche externe :



b) la molécule de **méthane** (union de 1 atome de carbone et 4 atomes d'hydrogène) :

c) la molécule d'**éthylène** (union de 2 atomes de carbone et de 4 atomes d'hydrogène) :



La liaison covalente est la liaison-type des substances de la Chimie organique; elle représente en général une structure solide, donnant des molécules bien définies, non ionisées.

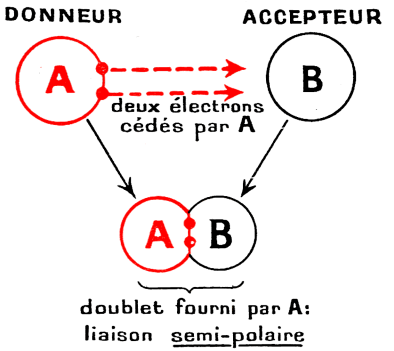


FIG. 72.

LIAISON SEMI-POLAIRE (ou de coordinence).

Considérons un atome **A**, déjà engagé dans une combinaison, mais qui possède encore sur sa couche externe une ou plusieurs *paires d'électrons* disponibles. Il peut les faire entrer dans une liaison avec un atome étranger **B** dont la couche externe n'est pas saturée à 8 électrons.

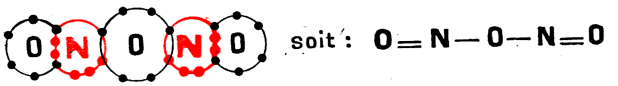
Le doublet ainsi mis en commun est fourni par **A** seul (fig. 72).

A est dit « **donneur** »;
B est dit « **accepteur** ».

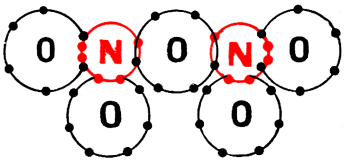
La liaison ainsi définie est dite de *coordinence*, ou *semi-polaire*.

Exemple :

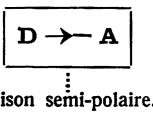
L'azote **N** (5 électrons externes) s'unit à l'oxygène (6 électrons externes) en donnant le composé N_2O_3 :



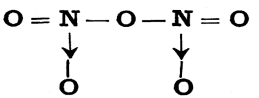
Mais chacun des deux atomes d'azote possède encore un doublet non engagé; il peut être donneur vis-à-vis de l'*oxygène* accepteur :



La liaison *donneur-accepteur* n'a donc pas la symétrie de la covalence normale; on la représente généralement par un tiret portant une flèche allant de l'atome donneur à l'atome accepteur :



Soit, pour figurer la molécule N_2O_5



Remarque : la liaison donneur-accepteur présente un caractère particulier

a) C'est une association par mise en commun d'un doublet. Elle est donc analogue à une liaison covalente : $D:A$

b) Les deux fragments **D** et **A** deviennent des ions de signes contraires : D^{++} et A^{--} Il y a donc entre les atomes une certaine attraction électrostatique. On retrouve un caractère de la liaison électro-valente ou polaire.

Ce double aspect justifie le nom de liaison ***semi-polaire.***

Liaisons secondaires.

a) Type métal-métal. Pour expliquer la stabilité de certaines associations entre des métaux différents, dans les alliages (Ni_2Sn_3, AlCu, ...) on doit faire appel à des liaisons *métal-métal* encore mal connues.

b) Pont-hydrogène. L'hydrogène, qui possède un unique électron, est un atome bien particulier. On admet que, dans certains cas, le proton du noyau, mal protégé par le seul électron de l'atome, subit les attractions de doublets non partagés que possèdent encore les atomes voisins. Il se manifeste donc une certaine attraction électrostatique, d'autant mieux marquée que l'atome d'hydrogène est lui-même déjà engagé dans une combinaison. Le schéma de la figure résume cette liaison d'un type spécial, dite par «*pont-hydrogène*» (fig. 73).

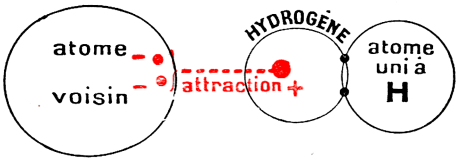
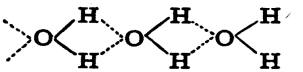


FIG.

Cette liaison permet d'expliquer l'existence d'*associations moléculaires* comme celle qu'on trouve dans l'eau :

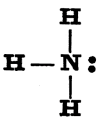


53. ACCORD ENTRE LES DÉFINITIONS ANCIENNES ET LES CONCEPTIONS MODERNES.

1. ÉLÉMENTS A VALENCES MULTIPLES. — Montrons à l'aide d'un exemple, comment un même élément peut offrir, selon les réactions auxquelles il participe ou les composés auxquels il appartient, des valences différentes.

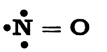
L'azote, dont le schéma peut s'écrire donne lieu à une grande diversité de liaisons.

a) Avec l'hydrogène, il peut, par trois liaisons covalentes normales, cimenter la molécule d'ammoniac NH_3 :



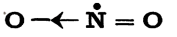
L'expression habituelle (valence 3) doit se traduire, ici, par : *3 liaisons de covalence.*

b) Avec l'oxygène peuvent se présenter deux covalences, donnant l'oxyde azotique NO :



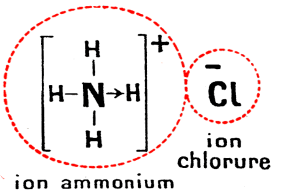
A l'expression « valence 2 » se substitue : *2 liaisons covalentes.*

c) Avec l'oxygène, à partir de NO, l'atome d'azote (donneur) peut céder un doublet à un autre atome d'oxygène (accepteur). Il en résulte NO_2, le peroxyde d'azote, ou :



A l'expression « valence 4 » se substitue : *2 liaisons covalentes; une liaison semi-polaire.*

d) Enfin, déjà lié à H de NH_3, l'azote peut céder un doublet à un 4e atome d'hydrogène, lui-même déjà lié à un atome de chlore, dans l'acide chlorhydrique. On obtient donc un composé complexe, le chlorure d'ammonium, qui, ayant les propriétés d'un sel, doit recevoir une représentation ionique



On disait autrefois : « Dans le chlorure d'ammonium NH_4Cl l'azote a la valence 5 ». Il faut dire : « Dans le chlorure d'ammonium, l'atome d'azote est engagé par *trois liaisons covalentes* et une *liaison semi-polaire* avec l'hydrogène; l'ion ammonium obtenu ainsi est uni au chlore par « *liaison électrovalente* ».

Conclusion : *La connaissance des structures réelles des édifices atomiques entraîne un langage nouveau. L'ancienne définition de la valence des éléments, trop simplifiée, s'efface, toutes les fois que c'est possible, devant le souci de la précision.*

2. EXISTENCE RÉELLE DES RADICAUX.

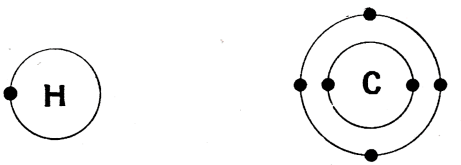
Longtemps on a cru que des radicaux, comme *OH* (oxhydrile), (SO_4) (sulfurique), NO_3 (nitrique), NH_4 (ammonium), CH_3 (méthyle), C_2H_5 (éthyle) etc... ne pouvaient pas être isolés car, n'ayant par eux-mêmes aucune stabilité, ils ne représentaient qu'un jeu d'écriture commode, simplifiant l'expression des équations chimiques. Le grand chimiste Ostwald[1] écrivait même : « *il résulte précisément de la nature même d'un radical qu'il ne peut être isolé* ». Avec les connaissances nouvelles sur les liaisons entre les atomes, on conçoit bien que ces idées ont dû être revisées. En effet, rien ne s'oppose à ce que des blocs comme CH_3, CH_2, NH_4, ... qui comportent souvent de solides liaisons de covalence, aient une existence propre.

Les premiers radicaux isolés le furent, difficilement, vers 1900. Actuellement les techniques d'analyse immédiate spéciales sont en mesure d'identifier et de séparer les radicaux les plus divers, tels que C_2, C_3, CH_2, CH, OH, etc.... Ces réussites rendent périmée la croyance qu'un radical ne pouvait être séparé parce qu'il était « *doué de valences libres qui ne peuvent pas rester insatisfaites* ». On doit maintenant considérer les radicaux comme des édifices à l'existence le plus souvent fugitive, parce qu'ils sont très réactifs, mais susceptibles parfois d'être isolés si l'on emploie des méthodes convenables.

En fait, des corps très stables comme l'oxyde de carbone (CO), le nitrosyle (NO), l'anhydride sulfureux (SO_2) ont toutes les propriétés caractéristiques des radicaux.

3. CAS PARTICULIERS DE L'HYDROGÈNE ET DU CARBONE.

Ces deux atomes ont les configurations électroniques suivantes



(1) Ostwald (v. notice biographique).

L'un et l'autre ont leur couche externe à demi saturée. D'où les conséquences :

a) Hydrogène. — Cet atome peut :

pour amener à 0 ou compléter à 2 la couche externe électronique

- soit **céder** 1 électron à un autre atome. Il devient H^+ et présente alors une ***électrovalence*** positive égale à $+ 1$
- soit **recevoir** 1 électron venant d'un autre atome. Il devient H^- (structure externe de l'hélium). Il présente alors une ***électrovalence négative*** égale à $- 1$
- soit **mettre en commun** *1* électron pour créer un doublet partagé. Il présente alors une ***covalence*** égale à ***1.***

Dans tous les cas on retrouve la « ***valence 1*** », *bien fixe, de l'hydrogène,* qui a servi de référence pour définir les valences des autres éléments.

b) Carbone. — Cet atome peut :

pour amener à 2 ou compléter à 8 la couche externe électronique

- soit ***céder*** ou ***recevoir 4*** *électrons.* Il prend la configuration externe soit de l'*Hélium,* soit du *Néon,* présentant alors une *électrovalence égale à* $+ 4$ *ou* $- 4$. Ce sont là des cas exceptionnels, car, dans la classification des éléments, le carbone est à égale distance, et très éloigné, de He et Ne. Il a donc une très grande difficulté à s'ioniser.
- soit ***engager 4 électrons dans 4 doublets partagés,*** ce qui lui donne la ***covalence 4.***

On retrouve la « ***valence 4*** », *bien fixe, du carbone, placée selon le mot de* BERZELIUS, « *au point d'inversion des affinités* », qui a servi avec une prodigieuse fécondité à l'édification de la Chimie organique.

EN RÉSUMÉ, l'image simplifiée de la valence figurée par des « *bras* » ou des « *crochets* » entre les atomes, outil très commode en chimie élémentaire, est insuffisante pour les besoins actuels. Mieux armés que ceux du siècle dernier, les savants modernes ont relié le problème de la valence à la nature des liaisons interatomiques. Ils ont montré que le terme ancien et très général de *valence* servait en fait à dénombrer des *capacités d'union dont la nature est fixée par les propriétés de la couche électronique externe.* Il ne faut donc pas être étonné de rencontrer, dans la notion de valence réduite à sa forme la plus simple, des imperfections notables.

Cependant, pour les atomes à valences très fixes (en particulier C, H, O, ...) qui échangent entre eux le plus souvent des liaisons du même type (covalentes) on comprend que la première écriture des traits de valence ait pu rendre les plus grands services. *La Chimie organique a été édifiée avec le guide permanent de l'ancien concept.* Les découvertes récentes de la chimie électronique ont confirmé de manière éclatante que les savants de la vieille école, aidés de leurs représentations schématiques, avaient eu une image presque exacte de la réalité.

C. FORMULES DÉVELOPPÉES

Les formules ont pour objet la représentation qualitative et quantitative des édifices atomiques.

54. FORMULES BRUTES.

Une formule brute indique simplement la nature et le nombre des atomes de chaque espèce entrant dans un corps pur.

1. FORMULE DE COMPOSITION. — La **formule de composition** *ne fait apparaître que les rapports entre les nombres d'atomes.* Elle est fournie par l'analyse élémentaire quantitative. *Exemple* : la formule de composition du *polythène* $(CH_2)_n$ signale seulement que pour 1 atome de carbone on trouve 2 atomes d'hydrogène. Nous avons déjà mentionné que la même formule de composition peut appartenir à plusieurs espèces chimiques très nettement distinctes (N_2O_4 et NO_2). Ces espèces sont dites ***polymères.*** Exemple : le *glucose* $C_6H_{12}O_6$, l'acide *acétique* $C_2H_4O_2$, l'aldéhyde formique CH_2O sont trois polymères dont la formule de composition commune s'écrit : $(CH_2O)_p$.

NaCl est une formule de composition valable pour le chlorure de sodium, H_2SO_4 pour l'acide sulfurique.

2. FORMULE MOLÉCULAIRE. — La **formule moléculaire** *fixe le nombre exact des atomes de chaque espèce dans une molécule.*

Exemples : $C_2H_4O_2$ est la formule moléculaire de l'*acide acétique.*

C_4H_{10} est la formule moléculaire du *butane.*

Mais la même formule moléculaire peut appartenir à plusieurs corps purs distincts par leurs propriétés physiques et chimiques :

$\mathbf{C_2H_4O_2}$ peut représenter { l'*acide acétique* / ou / le *formiate de méthyle*

$\mathbf{C_4H_{10}}$ peut représenter { le *butane* / ou / l'*isobutane.*

Les corps purs qui ont même formule moléculaire sont dits ***isomères.***

3. FORMULE A RADICAUX.

*La **formule avec radicaux** précise les groupements d'atomes (radicaux) présentant une individualité suffisante pour se transporter souvent en bloc au cours des réactions chimiques.*

Exemple :

1° Le nitrate d'ammonium admet comme formule à radical :

$$NH_4\,NO_3$$

2° Dans la formule moléculaire C_3H_8 qui appartient au *propane* on peut mettre en évidence les radicaux méthyle (CH_3) et méthylène (CH_2) et écrire :

$$(CH_3)_2\,CH_2.$$

Cet avantage n'est cependant pas décisif car on n'est pas assuré ainsi de faire correspondre à une *seule* formule un *seul* corps pur. Ainsi, dans l'*acide acétique* $C_2H_4O_2$ on peut mettre en évidence le groupement méthyle (CH_3) et un atome d'hydrogène acide et écrire :

$$H\,CO_2\,CH_3.$$

Mais le *formiate de méthyle*, isomère, demande lui aussi une place particulière pour le groupement méthyle et s'écrira également :

$$H\,CO_2\,CH_3.$$

Les deux formules ne permettent donc pas de reconnaître les deux corps distincts qu'elles prétendent représenter.

55. FORMULES DÉVELOPPÉES PLANES.

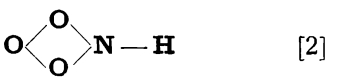
***Définition** : La formule développée plane est un schéma où les atomes, occupant des positions séparées dans un plan, sont rattachés entre eux par des liens de valence.*

CHOIX DE LA MEILLEURE FORMULE DÉVELOPPÉE. — Si on se propose seulement de séparer les atomes de la formule brute et de satisfaire, entre eux, aux règles habituelles des valences, le problème de la représentation compte le plus souvent plusieurs solutions.

Choisissons le cas de l'acide nitrique. La formule « moléculaire » est HNO_3. ***N*** pouvant avoir les valences 3 ou 5 on peut proposer les schémas suivants, en ne distinguant pas la nature des liaisons qui sont toutes représentées par un trait.

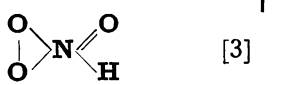
***N** trivalent*

[1]

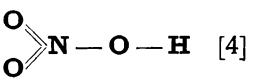


[2]

***N** pentavalent*



[3]



[4]

Or l'acide nitrique provient de l'*anhydride* N_2O_5. Ses propriétés chimiques et celles de ses dérivés, les nitrates, montrent que l'azote y possède le *degré d'oxydation* + 5, correspondant à la *valence* + 5. Les deux schémas [1] et [2] se trouvent donc éliminés, Il reste à choisir entre [3] et [4]; on peut le faire en s'appuyant sur d'autres propriétés, que la formule développée adoptée doit permettre de représenter au mieux.

C'est donc une étude approfondie des propriétés chimiques qui oriente vers le choix de la meilleure formule développée.

Insistons particulièrement encore une fois sur le fait que cette recherche, indispensable comme nous le verrons dans le vaste domaine des composés organiques, presque tous formés avec les éléments C, H, O, N, s'est faite indépendamment des hypothèses sur la nature des liaisons interatomiques. Elle a été pratiquement achevée par les chimistes du XIX^e siècle qui avaient pris comme point de départ le *dogme de la* ***quadrivalence du carbone et de la monovalence de l'hydrogène.***

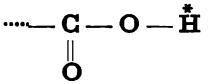
L'élaboration des arguments en faveur de tel ou tel modèle de formule développée a parfois demandé beaucoup de temps, suscité souvent de vives discussions; le raisonnement purement chimique qui a conduit au modèle définitif repose toujours sur un faisceau de connaissances d'une ampleur considérable.

LES GROUPEMENTS FONCTIONNELS EN CHIMIE ORGANIQUE.

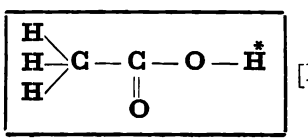
De même qu'en Chimie minérale on trouve des fonctions essentielles (acides, bases, sels), de même en Chimie organique il est important de grouper les molécules présentant en commun un ensemble de propriétés caractéristiques. L'étude des différents corps du programme fera apparaître ces analogies sur le plan concret. On pourra alors mieux comprendre et assimiler plus aisément le tableau de la page suivante qui résume les principaux motifs, intervenant dans les formules développées, appelés ***groupements fonctionnels :***

L'utilisation des groupements fonctionnels nous permet de différencier, par leur formule développée plane, deux isomères déjà cités : l'*acide acétique* et le *formiate de méthyle*, de même formule brute $C_2H_4O_2$ et dont les formules avec radicaux s'écrivent de la même manière : HCO_2CH_3.

L'acide acétique possède le groupement fonctionnel des ***acides***

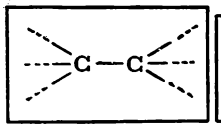


Sa formule développée est donc :

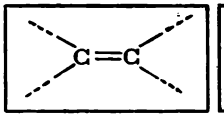


[1]

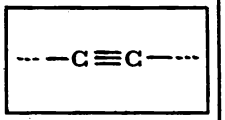
Carbures



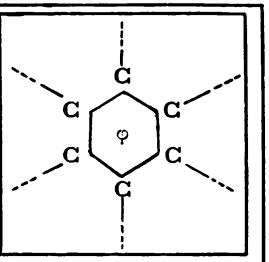
simple liaison
(éthane)



double liaison
(éthylène)

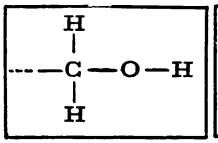


triple liaison
(acétylène)

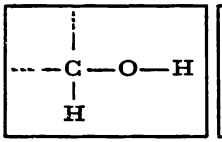


noyau benzénique
(benzène)

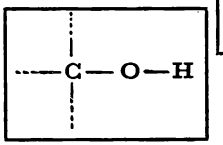
Alcools



primaires
(a. éthylique)

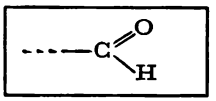


secondaires
(glycérol)



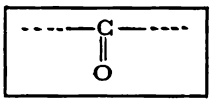
tertiaires

Aldéhydes



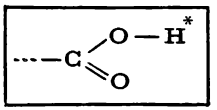
(éthanal)

Cétones



(acétone)

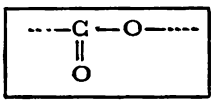
Acides



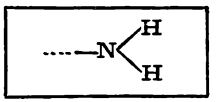
(acide acétique)

*H : hydrogène *acide.*

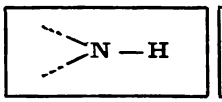
Esters



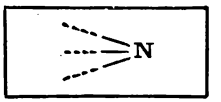
Amines



primaires

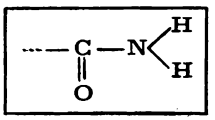


secondaires



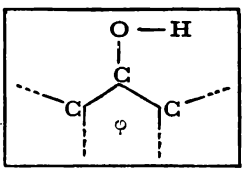
tertiaires

Amides



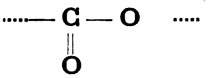
(acétamide)

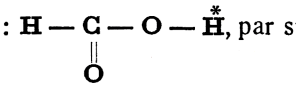
Phénols

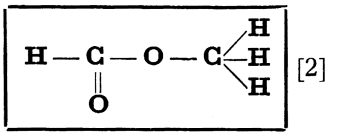


(phénol).

Le formiate de méthyle est un ***ester*** et possède, par conséquent, le groupement fonctionnel :



Mais il dérive de l'acide formique :  , par substitution du radical méthyle CH_3 à l'hydrogène acide. On doit donc l'écrire :

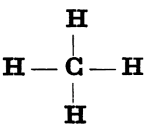
 [2]

La comparaison des formules développées [1] et [2] ne permet pas de les confondre.

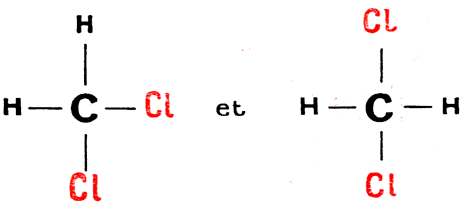
56. FORMULES STRUCTURALES.

Une formule développée *plane* se révèle parfois incapable de rappeler des particularités importantes du corps qu'elle doit représenter. Elle est, tout au plus, une image simplifiée et parfois déformée d'une molécule réelle dans laquelle les centres des atomes ne sont pas, obligatoirement, tous dans un même plan.

Ainsi le *méthane* CH_4 dont la formule développée plane doit être symétrique pour répondre à quelques caractères fondamentaux :



donne, expérimentalement, par substitution chimique de deux atomes d'hydrogène par deux atomes de chlore, *un seul composé* répondant à la formule moléculaire CH_2Cl_2; cependant la formule précédente fait prévoir deux isomères :



Cette difficulté est levée si on représente le méthane par une formule dans l'espace où les 4 atomes d'hydrogène sont situés aux 4 sommets d'un ***tétraèdre régulier*** dont l'atome de carbone occupe le centre

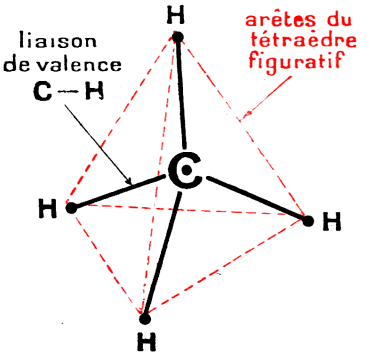


FIG. 74. — *Formule tétraédrique du méthane.*

Par deux substitutions effectuées sur deux quelconques des 4 sommets porteurs de H, on obtient des molécules CH_2Cl_2 identiques, ce qui est en accord avec l'expérience.

Cette représentation du **carbone tétraédrique**, imaginée par LE BEL[1] et VANT' HOFF[2] vers 1874, a marqué le début de la *chimie dans l'espace* ou **stéréochimie.**

Le développement extraordinaire de la Chimie organique a mis à l'épreuve la notion primitive de valence et son prolongement grâce à la stéréochimie.

Partant d'une formule brute moléculaire, les schémas imaginés se sont montrés capables, même dans les cas complexes :

a) de représenter correctement et sans contradiction avec l'expérience à peu près *toutes les propriétés* des molécules étudiées;

b) de prévoir la formation de molécules nouvelles *isomères* qu'on a pu isoler par l'analyse ou construire par la synthèse;

c) d'imaginer un *nombre maximum* d'isomères possibles, nombre que l'expérience n'a jamais pu dépasser.

Cependant le schéma du carbone tétraédrique, dont la fécondité a été extraordinaire, n'est pas sans reproche et, peu à peu, on a dû reconnaître ses imperfections.

Quand une molécule contenant plusieurs atomes de carbone présente des liaisons du type [*carbone-carbone*] ou du type [*carbone — autre élément*] il est rare que ces liaisons soient toutes identiques, et cela s'accorde mal avec la symétrie parfaite du tétraèdre régulier. Cet édifice géométrique rappelle sans doute et de façon évidente l'architecture d'une variété naturelle, particulièrement stable, du carbone : **le diamant** (§ 25); mais une autre variété stable du carbone, **le graphite** offre, nous l'avons vu (§ 25) une structure où chacun des atomes est relié à ses voisins par des » cordons » rectilignes disposés

(1) LE BEL (v. notice biographique).
(2) VANT' HOFF (v. notice biographique).

dans un même plan et à 120° les uns des autres. Sans insister, disons que de là apparaissent d'importants perfectionnements, propres à modifier les fondements de la stéréochimie.

Insensiblement, et en profitant des progrès considérables des méthodes de la Physique, on s'est ainsi acheminé vers une représentation des édifices atomiques de plus en plus proche de la réalité. Pour un nombre de molécules déjà assez grand on peut aujourd'hui fixer une formule indiquant la distribution géométrique des atomes dans l'espace ou ***formule structurale.***

EXERCICES

44. Écrire les formules de composition des corps suivants :
chlorure de magnésium;
sulfate diammonique;
nitrate mercurique;
oxyde de lithium;
acide orthophosphorique (triacide dérivé de l'anhydride phosphorique dans lequel le phosphore est pentavalent).

45. Mettre en évidence tous les radicaux dans les composés suivants
sulfate dipotassique; hydroxyde ferrique; chlorure d'ammonium; nitrate d'aluminium; sulfite de baryum; sulfure d'aluminium; acétate d'ammonium.

46. Écrire 3 réactions au cours desquelles un métal (Cu, Hg, Fe) change de valence.

47. Quelles formules développées pourrait-on proposer pour l'alumine, la soude, le carbonate de calcium, l'acide sulfurique si on voulait simplement représenter par un trait entre deux atomes un lien de la valence ordinairement admise pour chacun des éléments?

48. La formule moléculaire brute du propane est C_3H_8; celle du butane est C_4H_{10}. Écrire pour ces deux corps les formules développées possibles.

49. D'après la formule C_2H_4 qui représente la molécule d'*éthylène*, peut-on représenter ce composé par une formule plane? Combien de composés peut-on prévoir en remplaçant dans l'éthylène 2 atomes d'hydrogène par 2 atomes de chlore?

50. Quelles formules développées planes peut-on prévoir pour le corps dont la formule brute est :

$$CH_4O\ ?$$

51. Le propionate de sodium a comme formule brute

$$C_3H_5O_2Na$$

C'est un sel d'un monoacide, l'acide propionique dont la formule possède un radical CH_3. Écrire la formule développée de cet acide.

LECTURE(1)

UN SIÈCLE DE L'HISTOIRE DES ATOMES

Au cours de l'évolution des idées sur la constitution de la matière, voici quelques noms, quelques dates :

I. *Premières hypothèses précises sur l'existence des atomes.*

AVOGADRO et GAY-LUSSAC s'accordent, en **1811,** pour interpréter les lois de simplicité offertes par les gaz :

« M. Gay-Lussac a fait voir dans un mémoire intéressant (Mémoires de la Société d'Arcueil, t. II) que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très simples en volume et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport simple avec celui de ses composants; mais les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules composées qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes. »

(AVOGADRO, Journal de Physique. 1811.)

AMPÈRE adopte avec confiance, en **1814,** l'hypothèse atomique :

« Les particules de tous les gaz, simples ou composés, sont placées à la même distance les unes des autres. Leur nombre est proportionnel au volume du gaz. (Lettre à BERTHOLLET, 1814.)

« Si les conséquences de cette hypothèse s'accordent avec l'expérience, elle pourra acquérir un degré de probabilité qui approchera de ce qu'on nomme en physique la certitude. »

(Ann. de Chimie, 1814.)

II. *Le XIX^e^ Siècle, presque en entier, est une lutte indécise entre les idées traditionnelles auxquelles restent attachés de grands savants et les tendances nouvelles de l'école « atomiste ». « Conflits des instincts de prudence et d'audace », écrira plus tard J. PERRIN.*

(1) Différents auteurs (v. notices biographiques).

J. B. DUMAS se montre, à la fois :

sceptique : ... *« Mais, vous le voyez, messieurs, que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permise dans la région des atomes? Rien, rien de nécessaire au moins. Ce qui nous reste, c'est la conviction que la Chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. »*

(Leçons de Philosophie chimique, 1836.)

autoritaire : ... *« Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience; et jamais en Chimie nous ne devons aller plus loin que l'expérience. »*

(Leçons de Philosophie chimique, 1836).

et, cependant, tolérant : *« La chimie tend vers l'unité de la matière; elle n'y est point parvenue. De telles questions sont faites pour alimenter longtemps la dispute. Ceux qui s'en tiennent au présent peuvent dire : je suis sûr que l'unité de la matière n'est pas démontrée. Ceux qui croient qu'elle le sera peuvent se fortifier dans leurs opinions en contemplant le chemin parcouru depuis un demi-siècle et la pente insensible qui semble conduire à cette opinion : quoi qu'il en soit et quel parti que l'on prenne dans un tel débat, pourquoi le fermer? Il ranime pour le chimiste l'intérêt qui s'attache à la découverte de chaque nouveau corps simple; il excite les physiciens à l'étude comparative de leurs qualités les plus intimes; il convie les géomètres à appliquer, à tenter sur les molécules chimiques, véritables systèmes planétaires microscopiques, la puissance de ce calcul à qui les grands mouvements des corps célestes, assujettis par Newton et Laplace aux lois de la mécanique, semblent ne plus offrir, désormais, d'obstacles. »*

(Leçons de Philosophie chimique, 1836.)

W. CROOKES, cependant, en **1879,** prévoit, avec une remarquable intuition, la physique du discontinu :

« Les phénomènes qui apparaissent dans ces tubes à vide révèlent à la science physique un nouveau monde — un monde où la matière existe sous un quatrième état.... Il semble que nous ayons enfin sous notre contrôle expérimental ces petites particules indivisibles qu'on suppose, selon toute vraisemblance, constituer la base physique de l'univers. »

M. BERTHELOT, vers **1880,** se retranche derrière un positivisme trop rigide.

« la théorie atomique, système ingénieux et contesté »... « système conjectural »....

« Nous n'ignorons pas que le système atomique... voudrait atteindre le fond des choses et fonder la science tout entière sur la conception qu'il imagine. Mais c'est précisément ce qui fait à nos yeux l'avantage des équivalents et l'illusion des partisans de la théorie atomique. En effet, le premier langage n'exclut aucune hypothèse; mais il distingue ce que la

seconde théorie confond, à savoir : d'un côté les lois générales et positives de la science, et d'un autre côté les hypothèses, représentatives, plus ou moins arbitraires, par lesquelles on s'efforce de traduire ces lois. »

(Traité élémentaire de Chimie Organique, 1881.)

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, en **1880,** exige des preuves :

« Je n'admets ni la loi d'Avogadro, ni les atomes, ni les molécules, ni les forces, ni les états particuliers de la matière, refusant absolument de croire à ce que je ne puis ni voir, ni même imaginer. »

(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 1880.)

C. A. WURTZ, à partir de **1875,** lutte avec passion, chef incontesté des novateurs, pour faire triompher en France les idées qui ont conquis d'autres pays.

« Les atomes ne sont pas des points matériels : ils ont une étendue sensible et sans doute une forme déterminée; ils diffèrent par leurs poids relatifs et par les mouvements dont ils sont animés....

Les atomes s'attirent les uns les autres et cette attraction atomique est l'affinité.... Elle engendre des agrégations d'atomes, des molécules, des combinaisons chimiques. Dans celles-ci les atomes ne sont plus libres de leurs mouvements, ils les exécutent d'une façon coordonnée en quelque sorte, et constituent un système où tout est solidaire et où ils sont assujettis. C'est la molécule. Celle-ci a une masse déterminée, un centre de gravité et des mouvements propres. L'énergie de ces mouvements moléculaires détermine une condition physique très importante : la température. »

(La Théorie atomique.)

W. OSTWALD, irréductible cependant, devait attendre, pour adhérer, jusqu'après **1915.**

« Je suis aujourd'hui convaincu que nous avons obtenu récemment la preuve expérimentale de la nature discrète ou granulaire de la matière, preuve que l'hypothèse atomique de la matière cherchait en vain depuis des centaines et des milliers d'années.... L'hypothèse atomique s'est donc élevée au rang d'une théorie scientifique bien établie. »

III. *A peine adopté comme ultime grain de matière, l'atome apparaît déjà fragile et laisse deviner des particules encore plus fondamentales.*

R. A. MILLIKAN, après avoir en **1909** identifié l'électron et mesuré sa charge électrique individuelle, enregistre, dans ce qu'on appelle le noyau de l'atome, l'existence de particules électrisées :

« Mais quelle fascinante image de la structure intime de la matière nous a offert ce voyage dans le monde de l'infiniment petit! Il ne nous a été possible de voir que deux unités ultimes, c'est-à-dire les électrons positif et négatif, semblables au point de vue de la grandeur de leur charge, mais différant fondamentalement quant à leur masse, l'électron positif étant mille huit cent quarante cinq fois plus lourd que le négatif....

Les quatre-vingt douze éléments de notre monde accessible sont définis simplement par la différence entre le nombre des électrons positifs et négatifs que le noyau contient réunis et légèrement entassés.... » [On remarque l'identité de ce que Millikan appelle : électron positif et de l'actuel proton; le neutron était encore inconnu.]

(L'Electron, 1917.)

J. PERRIN confirme que la science atomique ne fait que commencer :

« La théorie atomique a triomphé.... Mais dans ce triomphe même, nous avons vu s'évanouir ce que la théorie primitive avait de définitif et d'absolu. Les atomes ne sont pas ces éléments éternels et insécables dont l'irréductible simplicité donnait au possible une borne, et, dans l'inimaginable petitesse des soleils minuscules où se concentre leur matière, nous commençons à pressentir le fourmillement prodigieux de mondes où règne un ordre étrangement nouveau. »

(Les Atomes, édition de 1935.)

FIG. 75. — **Le dragon Ouroboros,** *qui se mord la queue, était, au Moyen Age, le symbole du « grand Art » des Alchimistes. Cet anneau, et son inscription intérieure qui signifie* ***« Un est le tout »****, marquent-ils déjà la constante préoccupation de l'unité de la matière? Quel chemin parcouru, en tous cas, entre ce dessin naïf et secret, et nos représentations actuelles des molécules et des réactions.*

CHIMIE ORGANIQUE

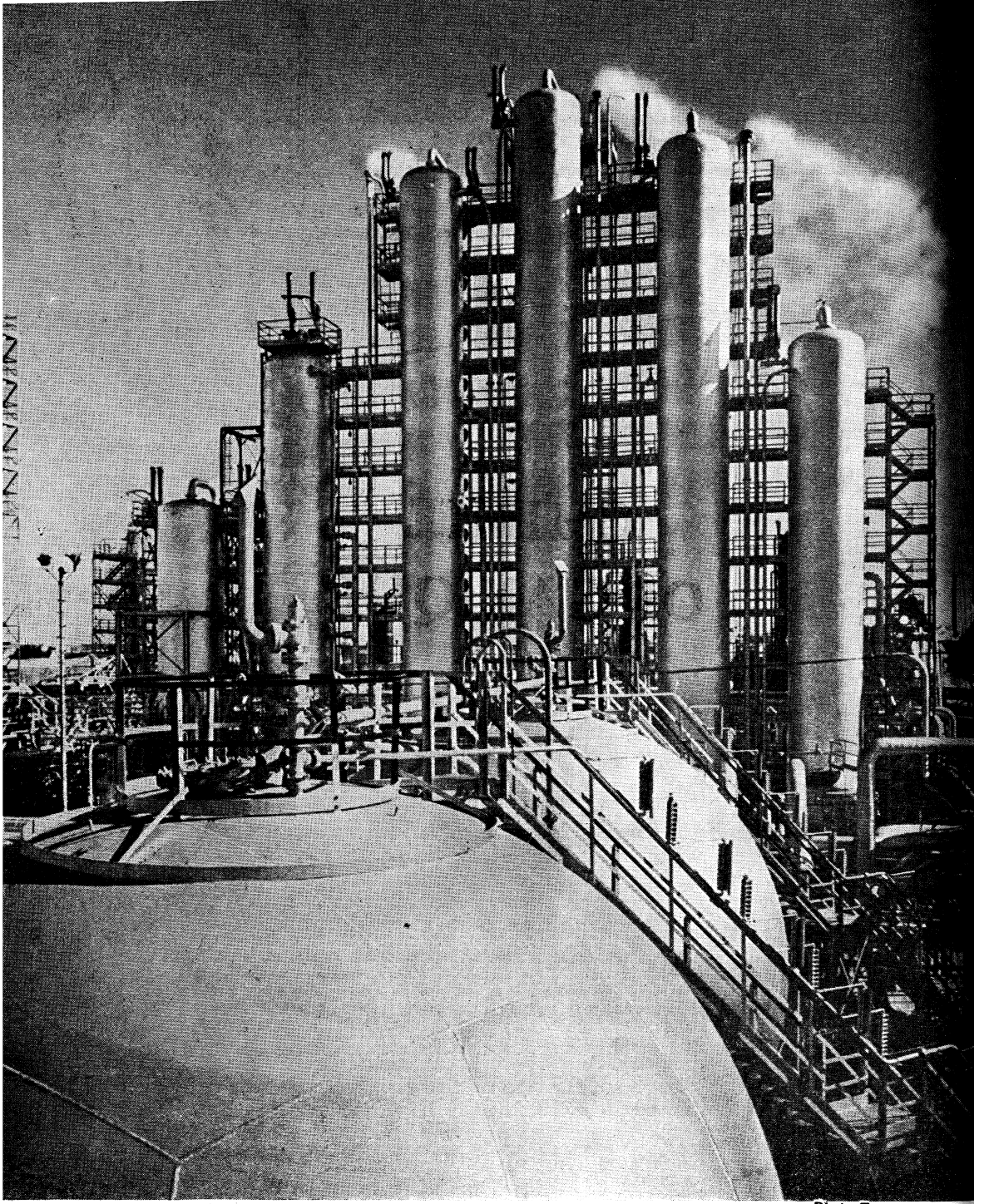


Photo Esso.

FIG. 76. — *Raffinerie de pétrole avec tours de distillation et réservoirs sphériques pour le stockage des gaz. L'industrie des dérivés du pétrole ou* **pétrochimie** *est devenue une des branches les plus importantes de la Chimie Organique.*

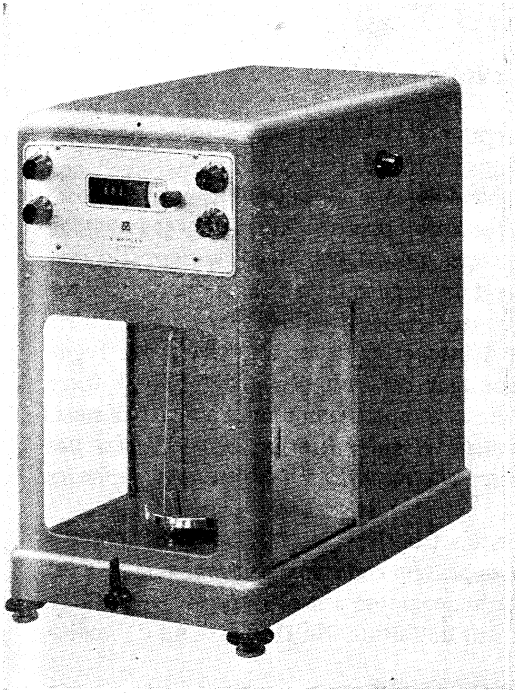


Photo Mettler.

FIG. 77. — *Balance de précision pour analyse organique.*

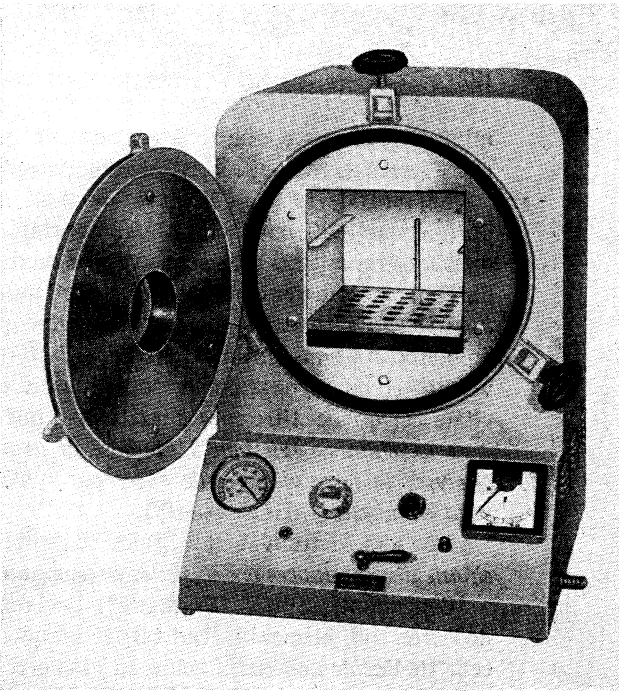


Photo Paris-Labo.

FIG. 78. — *Dans cette étuve, on peut maintenir un vide poussé. La température est réglable de* + 20° C *à* + 275 °C.

CHAPITRE VII

ANALYSE ORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE

A. DOMAINE DE LA CHIMIE ORGANIQUE

57. CHIMIE MINÉRALE; CHIMIE ORGANIQUE.

La ***chimie minérale*** comprend l'étude de substances tirées du **règne minéral,** comme : le *soufre* que l'on extrait du sol à l'état natif, le *gaz carbonique*, venant de l'air ou des *carbonates*, l'*aluminium* trouvé dans de nombreuses roches, ... Elle englobe aussi les dérivés de ces corps ... et de beaucoup d'autres.

Parmi toutes ces substances, les corps composés peuvent être étudiés par l'analyse et, assez souvent, facilement reproduits par la synthèse. Le domaine de la chimie

minérale est vaste puisqu'il contient un grand nombre des combinaisons possibles entre les éléments de la classification périodique.

Le mot de ***chimie organique*** avait, autrefois, une définition assez restreinte. Jusque vers 1840, environ, on avait constaté que les substances pures ayant leur origine dans les *êtres organisés* du **règne végétal** ou du **règne animal,** comme les *graisses*, l'*alcool*, l'*urée* .... possédaient un caractère particulier très remarquable : *on ne parvenait pas à les obtenir par synthèse.* On pensait donc que leur élaboration dans les plantes ou les animaux était liée intimement au caractère très spécial de la vie, propre au règne végétal et au règne animal; on supposait que leur création dépendait d'une « **force vitale** » et qu'à ce titre elles constituaient une classe d'espèces chimiques à mettre à part.

« *Le chimiste fait tout à l'opposé de la matière vivante; il brûle, détruit, opère par analyse; la force vitale seule opère par synthèse; elle reconstruit l'édifice abattu par les faits chimiques* » (GERHARDT[1]).

Dès lors se trouvaient définies et limitées les frontières de la chimie organique : *chimie des substances que seuls les êtres organisés peuvent élaborer par synthèse.*

Cependant, en 1827, WOHLER (2), partant d'un composé minéral, réussit la synthèse de l'*urée*, qui, jusque-là, était retirée uniquement de l'urine. En 1843 KOLBE (3) réalisa celle de l'*acide acétique*, l'acide du vinaigre.

Bientôt, dès 1860, BERTHELOT (4) et son école, généralisant les recherches dans cette voie nouvelle, obtenaient par la synthèse la plupart des substances organiques fondamentales. Ainsi devait très vite s'estomper la distinction artificielle entre « les deux chimies ».

De nos jours l'étude séparée des composés minéraux et des composés organiques garde un caractère de commodité. D'ailleurs, les prochains chapitres, consacrés à la description de quelques espèces chimiques organiques parmi les plus importantes feront apparaître entre elles un certain nombre de propriétés communes que n'avaient pas les espèces chimiques minérales rencontrées jusque-là.

58. LES CONSTITUANTS DES CORPS ORGANIQUES.

Le nombre des corps organiques bien identifiés est probablement de l'ordre de un million! Cependant ces innombrables modèles sont formés à partir d'un petit nombre d'éléments :

Carbone : tous les composés organiques en contiennent.

Hydrogène : presque tous renferment de l'hydrogène; beaucoup sont des composés binaires, formés seulement de carbone et d'hydrogène (carbures d'hydrogène). Ex. : méthane, butane, acétylène, benzène....

Oxygène : l'oxygène est présent dans de nombreuses substances ternaires, contenant, en outre, du carbone et de l'hydrogène : alcools, acides, cétones, ... sucres....

---

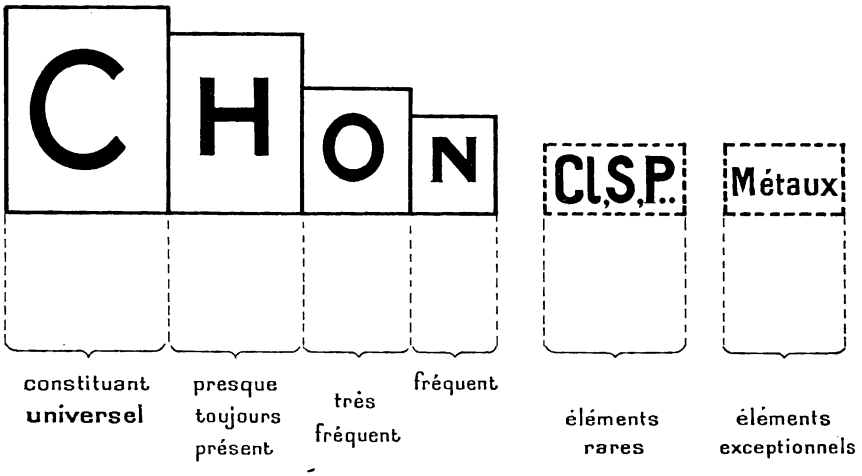
(1) GERHARDT; (2) WOHLER; (3) KOLBE; (4) BERTHELOT : v. notices biographiques.

Azote : cet élément est moins fréquent. Il entre, en particulier, dans la composition des substances dont les transformations au sein des êtres organisés constituent la *biochimie* : protides, ...

Chlore, brome, soufre, phosphore... se rencontrent plus rarement

Les *métaux* (sodium, magnésium, plomb, ...) ont une présence exceptionnelle.

En résumé, une représentation très schématique de l'abondance relative des éléments, dans le domaine de la chimie organique, pourrait être la suivante :



Par ce tableau, il apparaît que ***la chimie organique est la chimie des composés du carbone*** (1).

59. CARACTÈRES PARTICULIERS DES CORPS ET DES RÉACTIONS ORGANIQUES.

a) Alors que la plupart des composés minéraux ont une remarquable stabilité et supportent sans décomposition de fortes élévations de température, le plus souvent les composés organiques sont *peu stables.* Chauffés, les édifices atomiques qui les constituent sont détruits; bien peu résistent à une température de l'ordre de + 400 °C. Comme cette destruction libère souvent deux éléments très réducteurs (carbone, hydrogène) on peut prévoir des *réactions d'oxydation* nombreuses et faciles.

b) En chimie organique les réactions sont le plus souvent *lentes, progressives,* et dégagent peu d'énergie.

c) Enfin, les atomes étant groupés dans les molécules par des liens de *covalence,* l'ionisation d'un corps organique en solution reste un fait assez exceptionnel.

---

(1) L'oxyde de carbone (**CO**), l'anhydride carbonique (CO_2) et les carbonates sont presque toujours rangés parmi les composés minéraux dont ils se rapprochent d'ailleurs beaucoup.

60. BUT DE L'ANALYSE ORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE.

L'analyse organique élémentaire se propose :

— soit de contrôler la pureté d'un corps connu qui vient d'être préparé;

— soit de rechercher la composition précise d'un corps nouveau en vue de fixer sa formule.

Elle comporte deux étapes, toujours parcourues dans l'ordre suivant :

1° **analyse qualitative :** c'est la recherche des éléments constitutifs de la substance étudiée.

2° **analyse quantitative :** les éléments étant connus, elle fixe leurs proportions respectives, en masses.

B. ANALYSE QUALITATIVE

61. PRINCIPE GÉNÉRAL. — Dans l'analyse organique élémentaire qualitative, la substance subit une destruction accompagnée d'un passage des éléments à l'état de composés minéraux d'identification facile; la méthode procède donc par ***minéralisation.*** Par exemple, si le carbone n'est pas reconnu en tant que tel, son oxydation conduit au gaz carbonique; de même l'hydrogène donne de l'eau, ... etc. Les cas envisagés, ainsi que les procédés pratiques sont si nombreux et si variés qu'il est difficile de dégager une règle générale de travail. Précisons cependant quelques exemples.

62. COMBUSTION DANS L'AIR.

Expérience (fig. 79). — Plongeons un tampon d'amiante dans du benzène et portons-le dans une flamme. Le benzène brûle avec une flamme jaune et un abondant

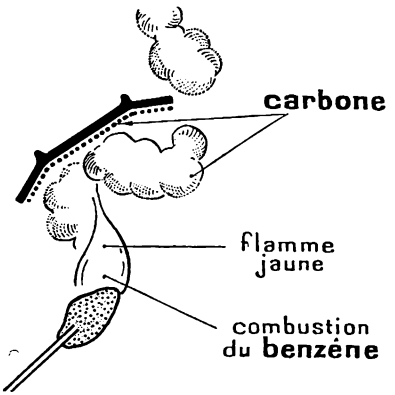


FIG. 79. — *Combustion, dans l'air, d'un corps très fortement carboné.*

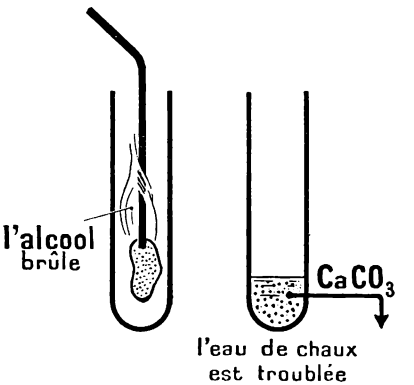


FIG. 80. — *La combustion de l'alcool donne du gaz carbonique.*

dégagement de fumée noire; c'est que l'oxygène de l'atmosphère n'est pas assez abondant là où se fait la combustion pour brûler sur place tout le carbone. Une telle com-

bustion incomplète, avec flamme fuligineuse, est l'indice que la substance organique essayée est *très riche en carbone.*

Expérience (fig. 80). — Enflammons de l'alcool dont nous avons imbibé un tampon d'amiante et maintenons la flamme dans une éprouvette verticale, assez large. Quand la flamme s'éteint, versons dans l'éprouvette quelques centimètres cubes d'eau de chaux et agitons; un précipité blanc caractéristique de carbonate de calcium apparaît : il prouve la formation de gaz carbonique due à la combustion du carbone que contient l'alcool.

Remarque. — Pendant la combustion on peut observer la formation de gouttelettes d'eau sur les parois froides de l'éprouvette. Si l'alcool utilisé est *exempt d'eau* (alcool dit « absolu ») l'expérience révèle la présence dans l'alcool de l'élément hydrogène.

63. CALCINATION. — *Expérience* (fig. 81). Chauffons un morceau de sucre dans un tube à essais muni d'un tube à dégagement. Bientôt le sucre noircit, se caramélise, pendant que des gaz se dégagent, chassant l'air. En insistant, nous effectuons ensuite une *calcination,* c'est-à-dire une décomposition par la chaleur, à l'abri de l'air.

Un dégagement de *gaz combustibles* se produit et nous pouvons les enflammer à la sortie du tube. Il se forme aussi de l'*eau,* condensée en partie à l'intérieur du tube à essais et s'échappant à l'état de vapeur avec les gaz combustibles.

A la fin de l'expérience il reste un résidu de *carbone* ou charbon de sucre.

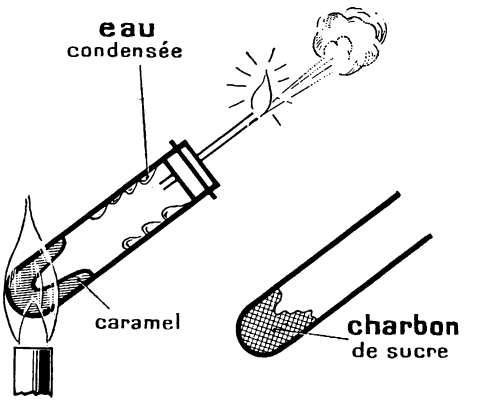


FIG. 81. — *Décomposition du sucre par la chaleur.*

La calcination a mis en évidence dans le sucre le *carbone,* l'*hydrogène* et l'*oxygène.* La formation d'eau est en effet assez abondante pour qu'aucune confusion ne puisse avoir lieu avec l'eau provenant de l'humidité éventuelle de la substance initiale. On peut d'ailleurs dessécher celle-ci soigneusement au préalable.

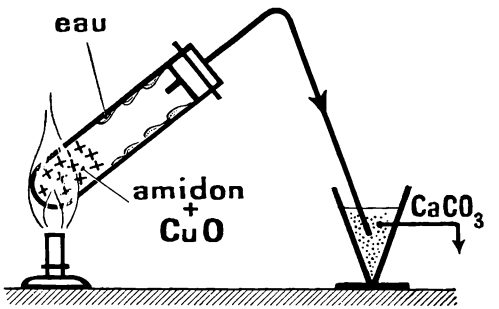


FIG. 82. — *Oxydation de l'amidon par l'oxyde cuivrique.*

64. OXYDATION PAR L'OXYDE DE CUIVRE.

Expérience (fig. 82). — Chauffons un mélange d'amidon et d'oxyde cuivrique noir; un gaz se dégage, que l'on reconnaît aisément pour du gaz carbonique, car il trouble l'eau de chaux; on montre ainsi la présence du carbone dans l'amidon.

Cette expérience est, par sa généralité, très importante. L'oxydation à chaud par l'oxyde de cuivre CuO est applicable à tous les corps organiques, combustibles ou non dans l'air; elle permet un dosage de l'élément carbone, comme nous le verrons.

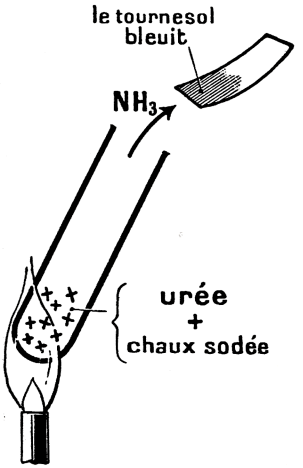


FIG. 83.

Remarque. — Si, avant l'expérience, les deux substances (oxyde de cuivre, amidon) ont été bien desséchées, la formation de gouttelettes d'eau déposées sur les parois froides de l'appareil pendant la réaction permet de déceler la présence d'*hydrogène* dans l'amidon; mais, avant de conclure, il faut s'entourer de précautions spéciales, car l'oxyde de cuivre, en particulier, très hygroscopique, retient très facilement l'humidité qu'il abandonne quand on le chauffe.

65. RECHERCHE DE L'AZOTE.

a) MÉTHODE A LA CHAUX SODÉE[1].

Expérience (fig. 83). — Chauffons légèrement un mélange d'*urée* et de *chaux sodée*. Il se produit un dégagement d'ammoniac reconnu à son odeur et par les réactifs habituels : papier au tournesol bleu, fumées blanches de chlorure d'ammonium obtenues en présence de gaz chlorhydrique. L'*azote* de l'urée est ainsi mis en évidence. La méthode est simple, mais non absolument générale.

b) MÉTHODE AU SODIUM.

Expérience (fig. 84; 1 à 4). — L'essai se déroule de la façon suivante :

1. La substance étudiée (urée par exemple) est introduite dans un tube à essais en verre peu fusible. On ajoute un fragment de *sodium*. On chauffe et une réaction de

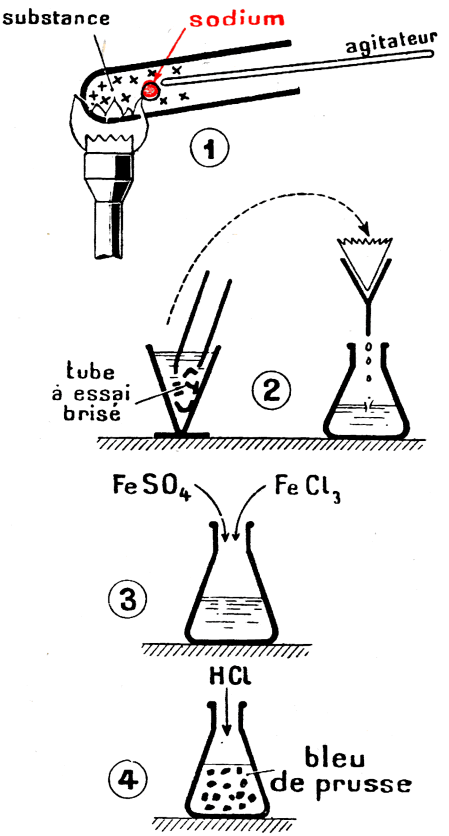


FIG. 84. — *Recherche de l'azote par l'action énergique du sodium.*

(1) La chaux sodée est un mélange, solide, de soude et de chaux. Elle agit comme la soude; la chaux, incorporée au mélange, empêche la fusion de la soude qui attaquerait les récipients de verre.

décomposition, vive, se déclenche; on porte ensuite au rouge en malaxant le mélange à l'aide d'un agitateur.

2. Le tube à essais est alors plongé, chaud, dans un verre contenant quelques centimètres cubes d'eau distillée; il s'y brise; on filtre pour séparer un liquide clair.

3. On ajoute à ce liquide quelques gouttes d'une solution de *sulfate ferreux* et quelques gouttes d'une solution de *chlorure ferrique*. Le milieu étant basique il peut se former un trouble dû à la formation d'hydroxydes ferreux et ferrique. On porte à l'ébullition.

4. Après refroidissement, on rend le milieu neutre par addition modérée d'acide chlorhydrique.

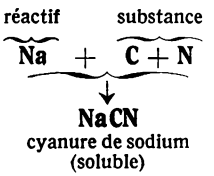
α) Si l'on obtient une *solution jaune*, la substance essayée ne contient *pas d'azote*.

β) Si on obtient une solution bleue, avec un *précipité floconneux bleu*, la substance contient *beaucoup d'azote*.

γ) Si on obtient une *solution bleue*, la substance contient *peu d'azote*.

Explication. — La suite des opérations peut être ainsi ordonnée.

[1] et **[2]** : La substance, désorganisée par l'élévation de température, libère les éléments **C** et **N**, qui s'unissent au sodium et donnent du cyanure de sodium **NaCN**, sel de l'acide cyanhydrique **HCN**



[3] : Les ions ferreux Fe^{++} du sulfate ferreux ($FeSO_4$) et les ions cyanure CN^- du cyanure de sodium (NaCN), donnent un sel complexe, le ferrocyanure de sodium

$$2(Na^+ + CN^-) + Fe^{++} + SO_4^{--} \longrightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{--} + Fe^{++} + 2\,CN^-$$

$$Fe^{++} + 2\,CN^- + 4\,(Na^+ + CN^-) \longrightarrow \underbrace{4\,Na^+ + Fe(CN)_6^{----}}_{\text{ions du ferrocyanure de sodium, sel complexe soluble}}$$

[4] : En présence des ions ferriques Fe^{+++} apportés par le chlorure ferrique on obtient alors un précipité bleu de ferrocyanure ferrique, appelé bleu de Prusse :

$$[4\,Na^+ + Fe(CN)_6^{----}] + 4(Fe^{+++} + 3\,Cl^-) \longrightarrow 12\,(Na^+ + Cl^-) + \underbrace{Fe_4[Fe(CN)_6]}_{\text{bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique)}}\downarrow$$

L'apparition éventuelle des hydroxydes *ferreux* $Fe(OH)_2$ et *ferrique* $Fe(OH)_3$ peut être due à un excès de soude, obtenue par l'action d'un excès de sodium sur l'eau, et agissant sur les ions Fe^{++} et Fe^{+++} incorporés dans le milieu. L'addition d'acide chlorhydrique rétablit la neutralité.

Cette méthode, plus longue et plus délicate que la précédente, a l'avantage d'être *à peu près générale* pour l'identification de l'azote.

66. RECHERCHE DU CHLORE. — Le chlore des composés organiques n'est pas décelé par les réactions classiques de la chimie minérale; on doit minéraliser la substance pour amener l'élément chlore à l'état d'ion chlorure Cl^-.

a) MÉTHODE AU NITRATE D'ARGENT.

Expérience : Vérifions que le tétrachlorure de carbone ne précipite pas par action de nitrate d'argent (fig. 85 *a*). Imbibons ensuite de tétrachlorure de carbone un tampon de coton et portons-le dans une flamme au-dessous d'un verre dont les parois ont été mouillées d'eau *distillée*. Versons ensuite dans le verre une solution de nitrate d'argent; il se forme un précipité blanc caractéristique de chlorure d'argent AgCl (fig. 85 *b*). La substance étudiée contenait bien du chlore.

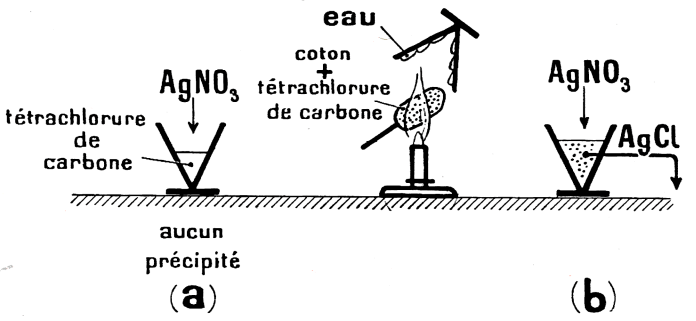


FIG. 85. — *Recherche du chlore par minéralisation.*

Le tétrachlorure de carbone a été décomposé par la chaleur; le chlore, reçu en solution dans l'eau du verre, y est passé à l'état d'ion Cl^-; l'ion Ag^+ apporté par le nitrate d'argent a fourni le précipité :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \underline{Ag\,Cl}\downarrow$$

b) MÉTHODE DU FIL DE CUIVRE (fig. 86).

Chauffons fortement l'extrémité d'un fil de cuivre, jusqu'à ce que la flamme ne soit plus colorée et maintenons-le alors quelques instants dans la partie oxydante de la flamme. Laissons refroidir le fil; plongeons-le dans du tétrachlorure de carbone, ou dans du chloroforme, puis reportons-le dans la flamme : celle-ci se colore nettement en *vert*.

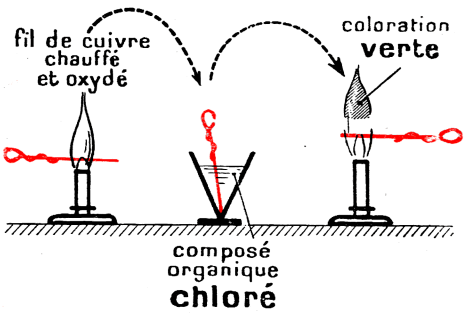


FIG. 86. — *Recherche du chlore : procédé au fil de cuivre.*

L'oxyde de cuivre formé sur le fil, imprégné de matière organique chlorée, porté dans la flamme, a réalisé la minéralisation. On peut admettre la formation de chlorure cuivrique $CuCl_2$ qui colore la flamme.

A la recherche du chlore on peut rattacher celle des éléments *Brome* et *Iode*, qui s'effectue par des méthodes analogues. Il faut alors identifier les précipités de bromure d'argent, jaunâtre, et d'iodure d'argent, jaune. A la flamme on obtient avec le brome une coloration bleu-vert, avec l'iode une coloration bleue ou violette.

67. RECHERCHE DU SOUFRE.

a) Une oxydation par l'*acide nitrique* ou par un nitrate fait passer le soufre à l'état d'acide sulfurique ou de sulfate soluble qu'on reconnaît par l'ion Ba^{++} qui donne un précipité de sulfate de baryum.

$$Ba^{++} + SO_4^{--} \longrightarrow \underset{\text{blanc}\ \downarrow}{Ba\,SO_4}$$

b) Par action directe du *sodium* on peut aussi engager le soufre dans le sulfure de sodium Na_2S, avec lequel un sel soluble de plomb donne un précipité noir de sulfure de plomb PbS :

$$2\,Na^+ + S^{--} + Pb^{++} + 2\,NO_3^- \longrightarrow 2\,(Na^+ + NO_3^-) + \underset{\text{noir}\ \downarrow}{PbS}$$

C. ANALYSE QUANTITATIVE

68. PRINCIPE GÉNÉRAL. — Il s'agit encore d'une ***minéralisation*** avec passage des éléments sous une forme permettant d'en faire un dosage pondéral précis.

Le plus souvent on pratique l'*oxydation énergique et totale* d'une masse connue de substance, en employant l'oxyde de cuivre, l'acide nitrique ou l'oxygène pur. Pour cette raison, la méthode ne permet pas le dosage de l'oxygène contenu dans le corps étudié; l'*oxygène est à peu près toujours dosé par différence* entre la masse initiale soumise à l'analyse et la somme des masses des autres éléments.

Le tableau suivant montre ce que deviennent les 4 éléments les plus importants.

OXYDANT + SUBSTANCE	C	$\longrightarrow CO_2$.	On absorbe ce gaz carbonique par la **potasse** (dosage par augmentation de la masse de l'absorbeur).
	H	$\longrightarrow H_2O$.	On absorbe l'eau par l'**acide sulfurique** (dosage par augmentation de la masse de l'absorbeur).
	N	$\longrightarrow N_2$.	L'azote se dégage, **libre**, à l'état gazeux (dosage par mesure directe de son volume).
	O	[dosage par différence].	

Nous verrons que l'azote peut également être dosé sous forme d'*ammoniac* et que certains éléments (*soufre, chlore, ...*) nécessitent des procédés particuliers.

69. DESSICCATION AVANT DOSAGE. — Avant de subir un dosage, toute substance organique doit être parfaitement desséchée. Si elle peut supporter sans se décomposer une température un peu supérieure à 100 °C, le moyen le plus efficace consiste à la laisser séjourner pendant plusieurs heures dans une **étuve sèche** où la température est maintenue constante aux environs de 110 °C. L'eau que retenait la substance est alors vaporisée et peut être éliminée par ventilation. Si le corps, trop peu stable, se décompose déjà vers 100 °C, on le place dans une atmosphère desséchante, sous pression réduite, à température ordinaire, dans un appareil appelé **dessiccateur** (fig. 87).

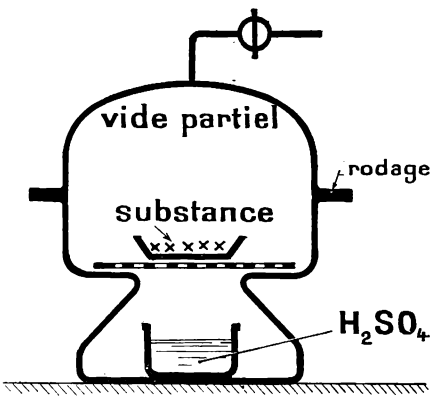


FIG. 87. — *Dessiccateur.*

Par des pesées soignées, effectuées à intervalles réguliers, on contrôle le départ de l'humidité; quand la masse de la substance ne diminue plus on peut conclure qu'elle est parfaitement sèche.

70. DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

Les dosages du carbone et de l'hydrogène se font simultanément par une méthode imaginée par LIEBIG (1). Si, depuis un siècle, le principe est resté le même, les perfectionnements techniques, aujourd'hui considérables, ont réussi à rendre les opérations presque automatiques. On est parvenu également à obtenir une très bonne précision en opérant sur de très faibles quantités de substance (**microanalyse**).

Décrivons un appareillage actuellement classique.

1. APPAREIL (fig. 88).

a) Tube à combustion. — La partie essentielle d'un banc d'analyse organique est le tube à combustion, en verre peu fusible, long de 30 à 70 cm, dont le diamètre intérieur peut avoir 1 à 2 cm. Préparé pour un essai, il contient généralement:

la *substance S*, pesée, portée par une nacelle;
une garniture d'*oxyde cuivrique* CuO, en grains fins;
un tampon de *bioxyde de plomb* PbO_2, solide granuleux;
un rouleau de toile de *cuivre.*

Ce tube peut être chauffé en différentes régions par trois fours électriques indépendants :

— un *four mobile*, disposé autour de S; sa température peut varier entre 500 °C (début) et 800 °C (fin de l'analyse).

(1) LIEBIG : v. notice biographique.

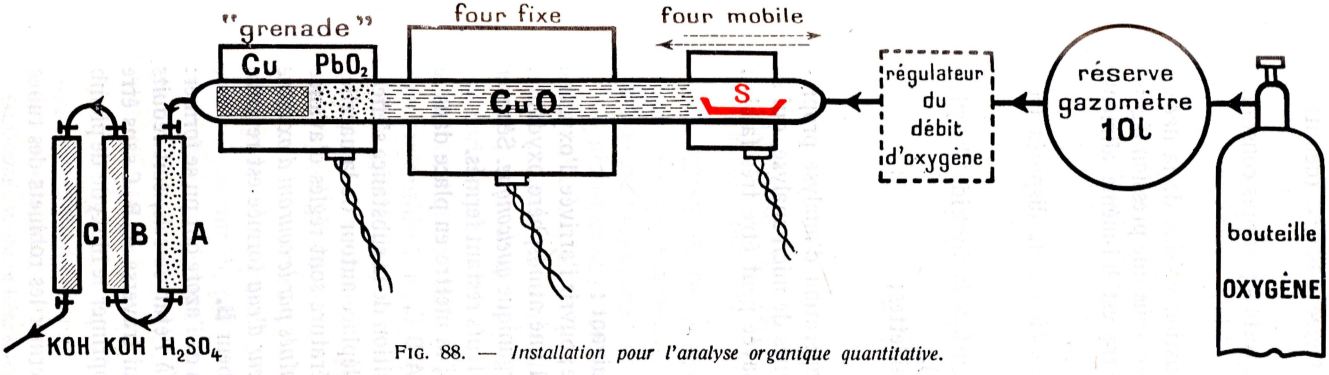


FIG. 88. — *Installation pour l'analyse organique quantitative.*

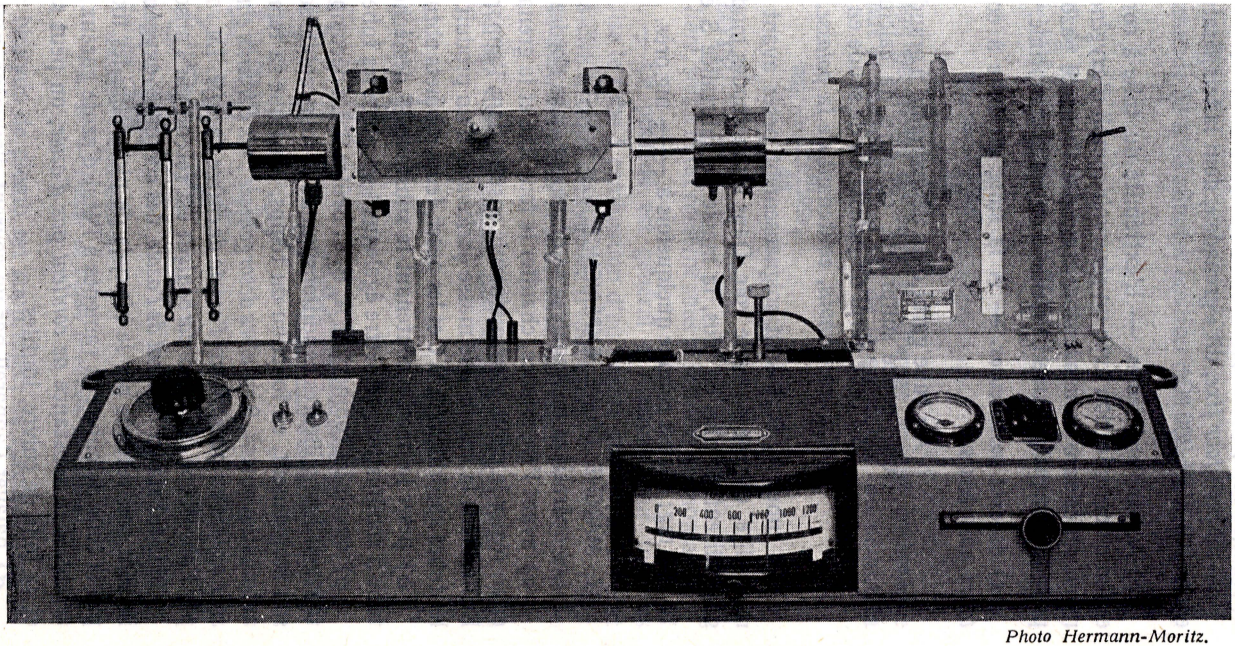


Photo Hermann-Moritz.

FIG. 89. — *Banc pour analyse organique (semi-microdosage des éléments* C. H. O.). *On reconnaît les trois fours et les trois tubes absorbeurs de la figure* 88. *Au premier plan organes de réglage et contrôle des températures.*

— un *four fixe*, au centre; sa température peut être réglée à 850 °C (début) ou 600 °C (fin d'opération).

— un *petit four fixe*, dit « grenade », dont la température reste à peu près constante, entre 190 °C et 200 °C.

b) Annexes antérieures. — L'extrémité du tube à combustion voisine de la nacelle est en communication avec un réservoir rempli d'*oxygène* pur sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique; ce gazomètre est lui-même alimenté périodiquement par une bouteille d'oxygène comprimé.

c) Annexes postérieures. — A la suite du tube à combustion sont disposés trois *tubes absorbeurs* :

A : tube garni d'un *déshydratant* à grande surface (anhydride phosphorique, ponce sulfurique, chlorure de calcium);

B : tube garni de *potasse* ou de soude en paillettes;

C : *tube-témoin*, contenant de la *potasse*.

Les tubes **A, B, C** sont soigneusement pesés avant l'opération d'analyse proprement dite, comme on va le voir. Dans les méthodes modernes de microanalyse, qui se généralisent de plus en plus, la masse de substance S essayée peut être très faible : 10 à 50 mg; elle est connue quelquefois à $\frac{1}{1\,000}$ mg près.

2. MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE.

Les opérations de l'analyse se déroulent dans l'ordre suivant :

a) avant l'expérience, chauffer le four fixe et la grenade; ouvrir l'arrivée d'oxygène et en régler le débit pour maintenir ensuite dans l'appareil une atmosphère oxydante. Brûler dans la nacelle une masse *quelconque* d'un produit organique *quelconque*. Séparer les tubes absorbeurs **A B C** et les peser, leurs robinets obturateurs restant fermés.

b) peser la nacelle contenant la substance **S** desséchée; la mettre en place dans le tube à combustion; remettre également en place les tubes **A B C.**

c) ouvrir les robinets de **A, B, C. Brûler S.** La décomposition de la substance s'effectue dans les meilleures conditions quand le four mobile se déplace autour de la nacelle; son mouvement, en fonction du temps, ainsi que sa température sont réglés d'avance automatiquement. **S** *est alors désorganisée : ses éléments entraînés par le courant d'oxygène sont oxydés en passant sur l'oxyde de cuivre chauffé.* La *vapeur d'eau* formée est retenue par l'absorbeur **A**; *le gaz carbonique* est retenu par l'absorbeur **B.**

Si la substance *contient de l'azote*, des composés oxygénés de l'azote ont pu se former; ils sont soit retenus par le bioxyde de plomb qui les fixe à l'état de sels, soit réduits par la toile de cuivre et ramenés à l'état d'azote gazeux qui traverse **A, B, C** sans être arrêté. Si la substance *ne contient pas d'azote*, on peut supprimer le bioxyde de plomb et la toile de cuivre, inutiles.

d) balayer l'appareil par un courant d'oxygène, puis fermer les robinets des tubes absorbeurs.

e) séparer **A, B, C** et les peser. Le tube **C** (tube-témoin) ne doit pas changer de masse au cours de l'opération; on est assuré ainsi que tout le gaz carbonique et toute la vapeur d'eau ont été absorbés en **B** et **A.**

Une analyse de ce genre demande 30 à 40 minutes environ dont 15 minutes pour les pesées.

3. CALCULS.

— Soit m_{H_2O} l'augmentation de masse du tube **A.** Comme l'eau retenue ($H_2O = 18$) contient tout l'hydrogène ($H = 1$) de la substance, on déduit la masse de cet hydrogène m_H par la relation

$$m_H = \frac{2.m_{H_2O}}{18}$$

— Soit m_{CO_2} l'augmentation de masse du tube **B.** Comme le gaz carbonique ($CO_2 = 44$) retenu contient tout le carbone ($C = 12$) de la substance, on déduit la masse de ce carbone m_C par :

$$m_C = \frac{12.m_{CO_2}}{44}.$$

71. DOSAGE DE L'AZOTE.

L'azote se dose soit à l'état *libre*, soit à l'état *combiné* sous la forme d'ammoniac.

1. MÉTHODE DE DUMAS[1]. — Ce procédé est général et valable pour tous les corps organiques azotés. Il utilise le tube à combustion d'où l'azote doit sortir à l'état libre de gaz (N_2) et seul, c'est-à-dire exempt d'oxygène. Il faut donc :

— *provoquer sa formation* par destruction de la substance analysée;

— *éviter son oxydation*;

— balayer les appareils par un courant gazeux non oxydant susceptible d'être arrêté par la suite : le gaz carbonique.

L'installation expérimentale utilise le banc d'analyse décrit au paragraphe précédent, avec quelques modifications : le courant d'oxygène est remplacé par un courant de *gaz carbonique* que produit un générateur continu (bouteille de gaz comprimé ou appareil de Kipp); la grenade chargée de bioxyde de plomb est supprimée; le raccordement du

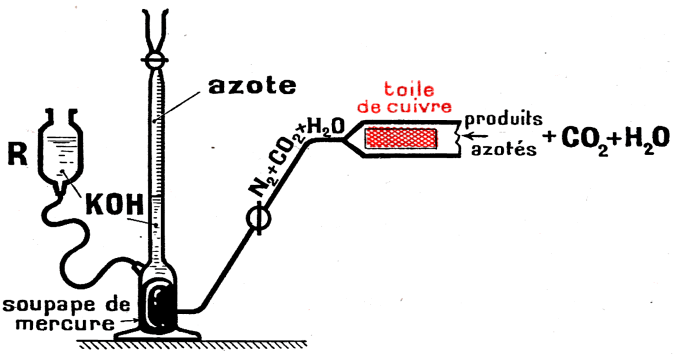


FIG. 90. — *Dosage de l'azote* (méthode de Dumas).

(1) DUMAS : v. notice biographique.

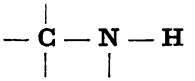
tube à combustion, à sa sortie, se fait directement sur un appareil appelé **nitromètre**, long tube gradué rempli d'une solution de potasse et en relation avec un réservoir **R** contenant la même solution (fig. 90).

Pendant la combustion, au contact de l'oxyde de cuivre, il se forme, comme au cours du dosage précédent, du gaz carbonique, de la vapeur d'eau, des composés oxygénés de l'azote. *Le passage de ces composés sur la toile de cuivre les réduit* : le cuivre s'oxyde; l'*azote se dégage*. Du tube à combustion sort donc un mélange gazeux (N_2, CO_2, H_2O) entraîné par le courant permanent de gaz carbonique. Quand ces gaz pénètrent dans le nitromètre l'eau se condense et la solution de potasse retient la totalité de gaz carbonique. Seul l'azote se réfugie dans le haut du tube gradué, en chassant un égal volume de solution dans le réservoir **R.**

On mesure alors le volume **V** d'azote, dans les conditions actuelles (température : **t**; pression effective : P_e). De là on déduit sa masse par la relation classique (notations habituelles) :

$$m_N = V\ a_{0,76}\ d\ \frac{P_e}{760}\ \frac{1}{1+\alpha t}$$

2. *MÉTHODE DE KJEHLDAHL.* — Quand, dans une molécule organique, l'azote se trouve lié directement au carbone et à l'hydrogène, conformément au schéma



qu'on rencontre dans les *amines*, *amides*, *nitriles*, ... on peut le faire passer à l'état d'*ammoniac*, qui est alors dosé en solution sous forme d'ammoniaque par alcalimétrie.

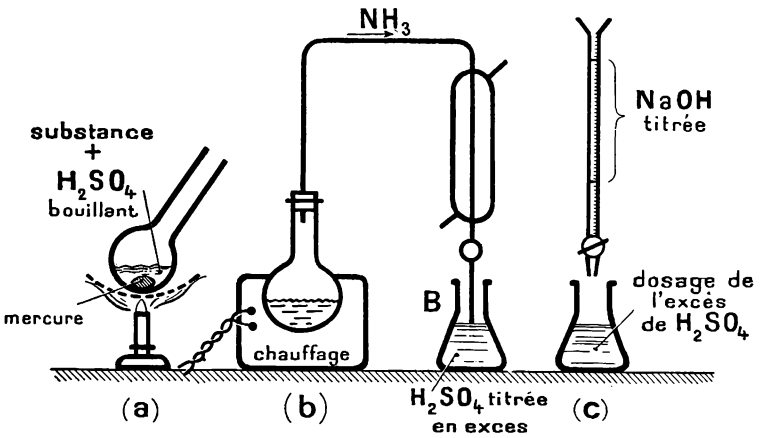


FIG. 91. — *Dosage de l'azote* (méthode de Kjehldahl).

Dans la méthode de *Kjehldahl* la substance traitée (quelques décigrammes) est maintenue dans un matras avec de l'acide sulfurique concentré bouillant, en présence de mercure, catalyseur, pendant une demi-heure environ. L'acide sulfurique agit comme *oxydant* : le carbone donne du gaz carbonique, l'hydrogène de l'eau. L'azote donne de l'ammoniac avec lequel l'acide sulfurique en excès fournit du sulfate d'ammonium (fig. 91 *a*). Après refroidissement on étend

d'eau puis on ajoute un excès de soude, l'acide sulfurique en excédent se trouve alors neutralisé et le sulfate d'ammonium, décomposé par la soude à chaud, libère de l'*ammoniac* gazeux qu'on envoie dans un excès d'une solution titrée d'acide sulfurique contenue dans un récipient **B** (fig. 91 *b*). Il ne reste plus qu'à déterminer l'excès d'acide sulfurique contenu dans **B**; on utilise pour cela une solution titrée de soude, par un *dosage volumétrique* (fig. 91 *c*).

72. DOSAGE DU CHLORE.

Principe : La substance chlorée est traitée par la chaux; le chlore passe à l'état de chlorure de calcium soluble :

$$\underset{\text{[avec Cl]}}{\text{Substance}} + \mathbf{CaO} \longrightarrow \mathbf{Ca\,Cl_2}$$

Mis en présence d'un excès de nitrate d'argent, l'ion Cl^- précipite dans le chlorure d'argent AgCl

$$\mathbf{Ca^{++} + 2\,Cl^- + 2(Ag^+ + NO_3^-)} \longrightarrow \mathbf{Ca^{++} + 2\,NO_3^- + \underline{2\,Ag\,Cl}\downarrow}$$

Le précipité est isolé, lavé, séché, pesé; on en déduit la masse de chlore.

73. DOSAGE DU SOUFRE.

Principe. — La substance sulfurée est chauffée en tube scellé, donc sous pression, avec de l'*acide nitrique* fumant, oxydant très énergique : le soufre passe à l'état d'acide sulfurique :

$$\underset{\text{[avec S]}}{\text{Substance}} + \underset{\text{oxydant}}{\mathbf{HNO_3}} \longrightarrow \mathbf{H_2SO_4}$$

Le contenu du tube est ensuite mélangé à une solution de chlorure de baryum en excès; tout le soufre passe donc à l'état de sulfate de baryum, insoluble :

$$\mathbf{2H^+ + SO_4^{--} + Ba^{++} + 2\,Cl^-} \longrightarrow \mathbf{2(H^+ + Cl^-) + \underline{Ba\,SO_4}\downarrow}$$

La masse du précipité donne, par calcul, la masse de soufre.

74. DOSAGE DE L'OXYGÈNE.

a) par différence. — Les méthodes précédentes sont des oxydations; elles ne permettent d'obtenir la masse de substance analysée **m** et les masses des autres éléments qu'elle contient : $\mathbf{m_C}$, $\mathbf{m_H}$, $\mathbf{m_N}$, $\mathbf{m_S}$, $\mathbf{m_{Cl}}$, ...

$$\underset{\text{(oxygène)}}{\mathbf{m_O}} = \mathbf{m - (m_C + m_H + m_N + \ldots.}$$

Ce procédé présente le très grave défaut d'interdire toute vérification. Quand une analyse est terminée, on n'a aucun moyen de savoir si la somme des masses des éléments

dosés est bien égale, aux erreurs d'expérience près, à la masse initiale de la substance traitée.

b) dosage direct. — Des techniques spéciales ont été mises au point pour le dosage direct de l'oxygène; ce sont encore des minéralisations, mais par *réduction*, assez longues et délicates.

D. RECHERCHE D'UNE FORMULE BRUTE

75. Voyons comment pourront être exploités les résultats d'une analyse.

Nous avons déjà souligné, au chapitre V, l'importance d'une liaison étroite entre les données de l'analyse quantitative et la détermination des masses molaires. En conjuguant ces deux types de recherches on réussit souvent à trouver la constitution réelle d'un édifice atomique.

a) L'analyse quantitative seule ne peut donner que les proportions en masses des divers éléments d'un composé; elle conduit à une formule de composition ou formule brute. Ex. : formule **brute** du *glucose* : $[\mathbf{CH_2\,O}]_n$.

b) Quand la masse molaire est connue, on possède un renseignement supplémentaire qui permet d'écrire la formule moléculaire, non développée. Ex. : formule **moléculaire** du *glucose* : $\mathbf{C_6H_{12}O_6}$.

Les résultats de l'analyse organique quantitative sont donc des documents indispensables; mais pour décrire complètement un corps pur, il faut connaître, au moins d'une manière approchée, sa masse molaire. Alors seulement peut être précisée, pour la molécule envisagée, sa constitution

qualitative (la *nature* des atomes constituants est connue)
quantitative (les *rapports* des nombres d'atomes sont connus)
limitative (le *nombre* des atomes d'une espèce est déterminé).

1. LES DONNÉES DU PROBLÈME SONT FOURNIES SANS INDICATION D'INCERTITUDE.

Exemple : En soumettant à l'analyse $m = 0{,}302$ *g d'une substance contenant uniquement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène,* on a trouvé

masse de carbone : $m_C = 0{,}119$ g
masse d'hydrogène : $m_H = 0{,}021$ g.

La densité de vapeur de la substance est $d = 1{,}02$. *Quelle est sa formule brute? Quelle est sa masse moléculaire exacte?*

On peut effectuer les raisonnements dans l'ordre ci-après :

a) **Calcul de la masse d'oxygène :**

$$\mathbf{m_o = 0{,}302 - (0{,}119 + 0{,}021) = 0{,}162\ g.}$$

b) **Calcul de la masse molaire approchée :**

$$\mathbf{M_a = 29 \times d = 29 \times 1{,}02 = 29{,}58}$$

c) **Application de la loi des proportions définies.** — Partant d'une formule brute $C_x\ H_y\ O_z$, où **x y z** sont indéterminés, mais entiers, on écrit qu'une masse quelconque de la substance envisagée contient les divers éléments C, H, O dans les *mêmes proportions*. Soit, comme C = 12, H = 1, O = 16 :

$$\frac{\mathbf{12.x}}{\mathbf{m_C}} = \frac{\mathbf{1.y}}{\mathbf{m_H}} = \frac{\mathbf{16.z}}{\mathbf{m_O}}$$

Or $12.x + 1.y + 16.z$ représentent la *masse molaire exacte*; d'autre part : $m_C + m_H + m_O$ représentent la *masse analysée* : 0,302 g. Donc :

$$\frac{\mathbf{12\,x}}{\mathbf{m_C}} = \frac{\mathbf{y}}{\mathbf{m_H}} = \frac{\mathbf{16\,z}}{\mathbf{m_O}} = \frac{\mathbf{12\,x + y + 16\,z}}{\mathbf{m_C + m_H + m_O}} \simeq \frac{\mathbf{M_a}}{0{,}302} \simeq \frac{29{,}58}{0{,}302}$$

Le calcul de *x y z* est alors possible :

$$\mathbf{x} \simeq \frac{1}{12} . 0{,}119 . \frac{29{,}58}{0{,}302} \simeq 0{,}97$$

$$\mathbf{y} \simeq \frac{1}{1} . 0{,}021 . \frac{29{,}58}{0{,}302} \simeq 2{,}05$$

$$\mathbf{z} \simeq \frac{1}{16} . 0{,}162 . \frac{29{,}58}{0{,}302} \simeq 0{,}99$$

Comme *x*, *y*, *z* sont des nombres entiers, on devra prendre :

$$\mathbf{x = 1}$$
$$\mathbf{y = 2}$$
$$\mathbf{z = 1.}$$

La formule moléculaire demandée est donc :

$$\mathbf{C\,H_2\,O}$$

et la masse molaire exacte :

$$\mathbf{M = 12 + 2 + 16 = 30.}$$

En réalité, ce problème, proposé comme exemple semblable à bien des problèmes d'examen, comporte des données numériques avec 3 chiffres significatifs, précision bien suffisante pour le choix final de *x y z*. Si l'on voulait être tout à fait rigoureux, il faudrait considérer que chacune des données numériques est connue à une unité près du dernier ordre inscrit; la discussion n'apporterait pas, ici, de changements dans les résultats définitifs; mais il n'en est pas toujours ainsi, comme le montre le cas suivant, où l'on a envisagé que les données sont affectées d'incertitudes.

2. *LES INCERTITUDES* ΔM_a, Δm, Δm_c, Δm_H, Δm_O, *SONT CONNUES.*

a) Pour le *carbone*, par exemple, on pourra toujours raisonner en appliquant la loi des proportions définies :

$$\frac{12.x}{\mathbf{m}_C} = \frac{\mathbf{M}_a}{\mathbf{m}}$$

ou

$$x = \mathbf{m}_C \times \frac{M_a}{\mathbf{m}} \times \frac{1}{12}$$

ΔM_a, Δm, Δm_c entraînent une incertitude relative $\frac{\Delta x}{x}$:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta m_C}{m_C} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta M_a}{M_a}$$

Généralement les deux premiers termes sont nettement plus faibles que le dernier et *peuvent être négligés* par rapport à lui; il en résulte: $\frac{\Delta x}{x} \simeq \frac{\Delta M_a}{M_a}$. On peut donc calculer Δx. Comme on doit avoir :

$$\mathbf{x - \Delta x} \;<\; \mathbf{x} \;<\; \mathbf{x + \Delta x}$$

(nombre entier)

Il est presque toujours possible de choisir **x** sans ambiguïté, à moins que, Δx étant trop grand, l'intervalle $(x - \Delta x \text{ ——— } x + \Delta x)$ contienne deux nombres entiers.

Même raisonnement pour les éléments **O, N, Cl,....**

b) Pour l'*hydrogène*, les conclusions peuvent être différentes et le choix plus délicat. On écrira en effet, toujours :

$$\frac{\mathbf{y}}{\mathbf{m}_H} = \frac{\mathbf{M}_a}{\mathbf{m}};$$

Ce qui conduit à

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta m_H}{m_H} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta M_a}{M_a}$$

Comme l'hydrogène est un élément léger, m_H *est généralement beaucoup plus faible* (*souvent* 10 *ou* 20 *fois plus faible*) *que* m_C *ou* m_o. Il en résulte que le terme $\frac{\Delta m_H}{m_H}$ ne sera faible et négligeable, en particulier devant $\frac{\Delta m}{m}$ ou $\frac{\Delta M_a}{M_a}$, que si la masse d'hydrogène m_H a été déterminée, dans l'analyse, avec une *très faible erreur absolue* Δm_H. Dans toute analyse organique, ***on doit donc porter une attention particulière au dosage de l'hydrogène,*** sous peine de ne pas pouvoir déterminer avec certitude l'indice d'hydrogène dans la formule cherchée.

3. LA MASSE MOLAIRE EST INCONNUE.

Ce cas, que nous avons déjà signalé, concerne les substances dont la molécule n'est pas limitée (*cellulose, amidon, caoutchouc, ...*).

L'analyse organique, toujours possible, permet seulement :

a) *de fixer la* ***composition centésimale.*** — Si une masse **m** soumise à l'analyse contient une masse m_c de carbone, la composition centésimale en carbone est :

$$C\,\% = \frac{m_c}{m} \times 100$$

De même, pour l'hydrogène, le chlore, etc. Quant à l'oxygène, son pourcentage est obtenu par différence.

b) *de proposer une* ***formule brute possible,*** indéterminée, au coefficient entier *m*, *n*, ... près :

Exemples :

$[CH_2]_m$	$[C_5H_{10}]_n$	$[C_6H_{10}O_5]_p$	$[C_6H_{10}O_5]_q$
polythène	caoutchouc	cellulose	amidon

EXERCICES

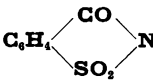
52. Combien faut-il brûler de camphre ($C_{10}H_{16}O$) pour obtenir une augmentation de 1 g des tubes absorbeurs à potasse, dans une analyse organique?

53. Un morceau de sucre, calciné à l'abri de l'air, fournit 0,18 g d'eau. Quel est son poids? Formule du sucre $C_{12}H_{22}O_{11}$.

54. Quelle masse de benzène (C_6H_6), brûlée lors d'une analyse organique, fournit une augmentation de masse du tube à ponce sulfurique égale à 0,2 g?

55. Quel volume d'azote (mesuré sur la cuve à eau à + 15° C et sous la pression atmosphérique de 76 cm de mercure) fournirait l'analyse organique d'un comprimé de saccharine, contenant 0,025 g de saccharine pure mélangée à du carbonate monosodique?

Formule de la saccharine :



Pression maximum de la vapeur d'eau saturante à + 15° C : 1,3 cm de mercure.

56. Par oxydation de 0,5 g d'une matière organique formée uniquement de carbone, hydrogène, oxygène, on note :

Augmentation de masse du tube à potasse : 1,189 g.

Augmentation de masse du tube à ponce sulfurique : 0,608 g.

Quelle est la composition centésimale de la substance? Quelle est sa formule moléculaire si la densité de vapeur est voisine de 2,5?

Rép. : **C** : 64,85 %; **H** 13,51 %; **O** : 21,64 %.

Formule : $C_4H_{10}O$.

57. Un corps pur répond à la composition centésimale suivante :

C : 71,09
H : 6,71
O : 11,84
N : 10,37.

Quelle est la formule la plus simple qui peut lui être attribuée?

Rép. : $C_8H_{10}ON$ (acétanilide).

58. Dans un dosage du chlore, la substance est brûlée en atmosphère oxydante et les produits de la combustion envoyés sur une couche de carbonate de baryum, finement pulvérisé, en excès. Après balayage du tube à combustion, le carbonate de baryum est introduit dans de l'eau distillée et on ajoute un excès de nitrate d'argent. Décrire les réactions qui ont eu lieu, en admettant que la substance étudiée contient les éléments : C, H, O, Cl. Quelle masse de chlorure d'argent doit-on obtenir en partant d'un centigramme de chlorure d'acétyle : C_2H_3OCl?

59. En traitant une substance organique sulfurée par l'acide nitrique fumant, en excès, à chaud (méthode de Carius) et en versant, après avoir éliminé l'acide nitrique, le produit de la réaction dans une solution de chlorure de baryum, on obtient un précipité blanc, parfaitement insoluble, qui, séché, pèse 2,5 g. Quel poids de soufre contenait la substance étudiée?

Rép. : 0,34 g.

60. L'analyse d'un composé organique oxygéné a donné les résultats suivants : carbone, 54,60 %; hydrogène, 9,05 %. La densité de vapeur a été trouvée égale à 3,15. Quelle est la formule de ce composé? (*Toulouse.*)

61. L'analyse de 0,3512 g d'une substance organique contenant les éléments C, H, O a donné pour augmentation de masse des tubes à potasse 0,6452 g et pour celle des tubes à acide sulfurique 0,4162 g. La densité de vapeur est 1,59 $\pm$ 0,05. Peut-on en déduire la formule moléculaire du composé?

PROBLÈMES

4. L'analyse d'une matière organique azotée a donné les résultats suivants :

1° substance : 0,324 g; gaz carbonique : 0,693 g; eau : 0,119 g;

2° substance : 0,347 g; azote : 31,4 cm³ (à 0° sous 760 mm).

Quelle est la composition centésimale de la substance?

En dissolvant un poids p de cette substance dans 20 g de benzène, on observe un abaissement du point de congélation de 0°,80.

Une deuxième expérience effectuée avec une solution d'alcool ordinaire dans le benzène, de même concentration que la précédente, donne un abaissement du point de congélation de 2°,18.

Déterminer la formule de la substance et calculer sa masse moléculaire exacte.

On donne : **O** = 16; **C** = 12; **H** = 1; **N** = 14.

Formule de l'alcool : C_2H_6O. (*M. E. Caen.*)

5. En effectuant l'analyse élémentaire d'une matière organique azotée, on obtient 0,440 g d'anhydride carbonique et 0,225 g d'eau dans la combustion de 0,295 g de cette substance, et une seconde opération sur le même poids de matière fournit 59,6 cm³ d'azote (mesurés sur une cuve à eau à 15° et sous la pression de 762 mm de mercure).

D'autre part, en déterminant la densité de vapeur du corps considéré, on trouve 2,049.

Etablir la formule moléculaire et la composition centésimale du corps étudié.

Tension de la vapeur d'eau à 15° : 12,7 mm.

Coefficient de dilatation des gaz $\frac{1}{273}$.

Poids du litre d'air normal : 1,293 g. (*Toulouse.*)

6. En soumettant 0,735 g d'un corps pur organique formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène à l'analyse organique quantitative, on a trouvé les résultats suivants :

Le poids du tube à acide sulfurique a augmenté de 0,684 g.

Le poids des tubes à potasse a augmenté de 1,690 g.

D'autre part, la température de congélation d'une solution contenant 3,5 g de la substance par litre d'eau est — 0,11 °C.

1° Quelle est la composition centésimale de la substance?

2° Quelle est sa masse moléculaire approchée?

3° Quelle est sa formule moléculaire et sa masse moléculaire exacte?

4° Sachant que les atomes de carbone sont unis par des liaisons simples, quelles sont les formules développées que l'on peut donner à ce corps?

On donne

C = 12; **O** = 16; **H** = 1.

Constante cryoscopique de l'eau : 1850. (*Espagne, extrait.*)

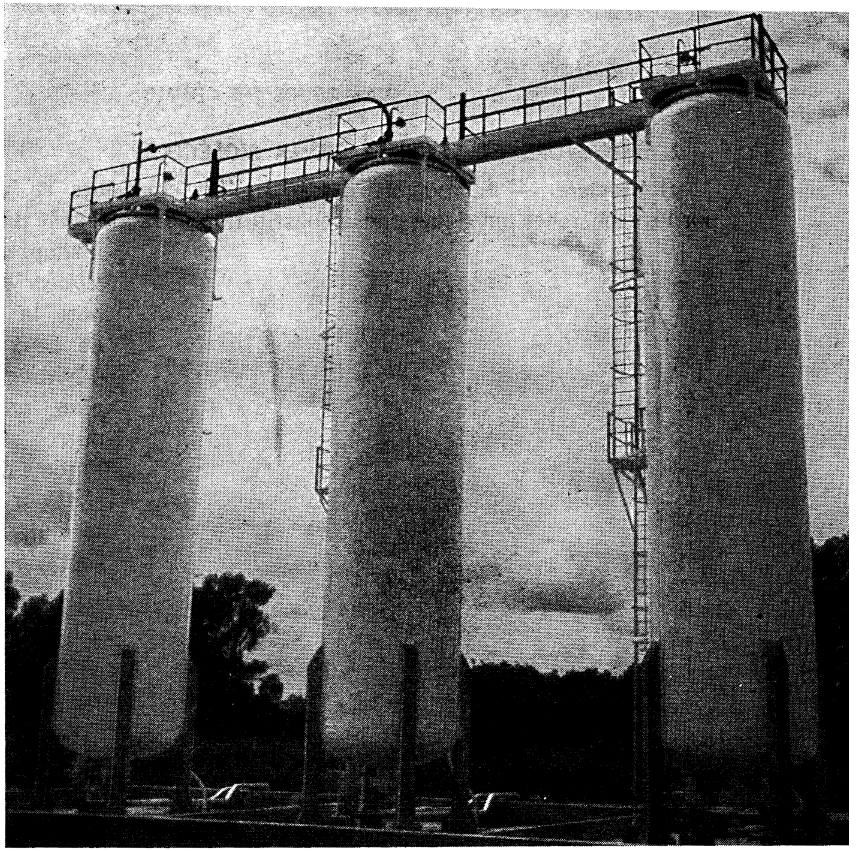


FIG. 92. — *Le propane devient un gaz industriel; voici de grands réservoirs de propane, dépendant d'une importante raffinerie de pétrole.*

Photo **Esso.**

CHAPITRE VIII

MÉTHANE CH_4

76. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

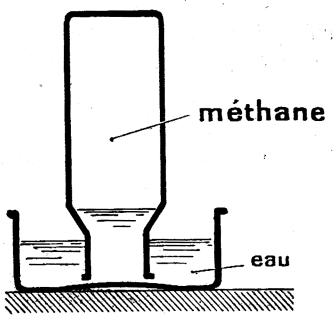


FIG. 93.

1. CONSTANTES PHYSIQUES. — Le *méthane* est un gaz incolore, inodore, sans saveur, transparent. Sa densité est $d \simeq \frac{12+4}{29}$, soit environ $d = 0{,}55$; c'est un gaz *léger*. Il est *très peu soluble* dans l'eau : 40 cm^3 par litre dans les conditions ordinaires; on peut donc le recueillir et le conserver sur la cuve à eau (fig. 93). Il est nettement plus soluble dans l'alcool : 0,5 *l* par litre.

Le méthane est un gaz *très difficile à liquéfier;* sa température critique est — 80 °C. Sa température d'ébullition normale est — 165 °C. Sous la pression atmosphérique normale on peut le solidifier à — 184 °C.

2. STRUCTURE ET STABILITÉ DE LA MOLÉCULE.

a) Structure. — L'ensemble des propriétés chimiques et les documents fournis par les recherches physiques sur la constitution de la molécule du méthane ont conduit à adopter la formule à *squelette tétraédrique* de la figure 94. On note la symétrie de position de deux atomes quelconques d'hydrogène par rapport à un plan passant par les deux autres atomes d'hydrogène et l'atome de carbone central.

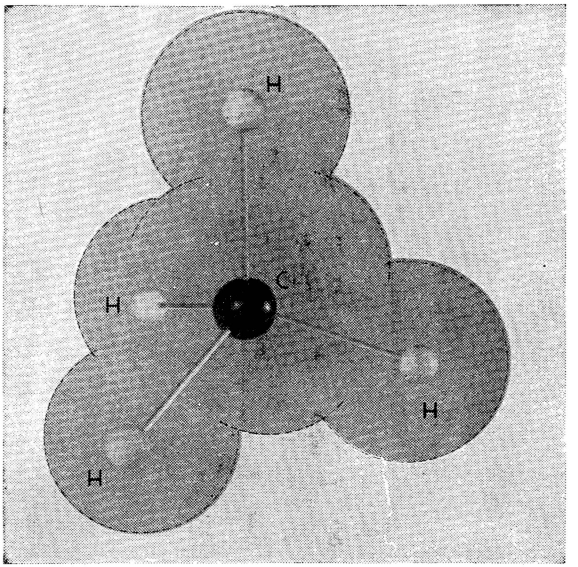
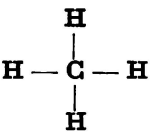


FIG. 94. — *Image de la molécule de méthane.*

Pour simplifier, on écrit la formule développée en représentation plane



mais il importe de se souvenir que la molécule n'offre pas la symétrie d'un carré.

b) Stabilité. — Le méthane résiste bien à une élévation de température de quelques centaines de degrés; cependant, à haute température deux types de dissociations thermiques peuvent se produire :

1. A partir de 600 °C, on obtient une décomposition limitée (1) :

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2 - 20\ \text{kcal}$$

Si la température s'élève à 1 000 °C, en présence de catalyseur, la décomposition devient à peu près totale. Elle est utilisée, aux États-Unis, pour obtenir une variété de carbone en poudre d'une extrême finesse (*black carbon*) qui trouve un emploi dans l'industrie du caoutchouc. Notons aussi que la réaction peut être une source d'hydrogène.

2. Vers 2 800 °C, par passage du méthane dans un arc électrique, pendant un temps très court, on détermine une réaction plus complexe. Après refroidissement des gaz, le bilan peut se formuler ainsi :

$$2\,CH_4 \longrightarrow \underset{\text{acétylène.}}{C_2H_2} + 3\,H_2 - 96\ \text{kcal}$$

(1) Le signe $\rightleftarrows$ veut dire qu'un certain nombre de molécules de méthane sont dissociées, d'autres restan intactes, dans les conditions de l'expérience.

On obtient en même temps de l'acétylène, carbure d'hydrogène très important (chap. X et de l'hydrogène. L'opération est devenue industrielle (méthane des cokeries de la Ruhr, de la Sarre). Elle absorbe toutefois une grande quantité d'énergie et se montre ainsi coûteuse, sauf dans les pays possédant du méthane en abondance et à vil prix, comme celui qui provient, aux Etats-Unis, de l'industrie du pétrole.

En résumé, malgré la décomposition du méthane, qui nécessite de hautes températures, assez inhabituelles, la molécule CH_4 se révèle comme un *ensemble compact et solide.* ***Le méthane est considéré comme le composé le plus stable de la chimie organique.***

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

77. ACTION DE L'OXYGÈNE.

1. COMBUSTION COMPLÈTE.

Expérience (fig. 95). Enflammons une éprouvette de méthane; il brûle avec une flamme peu visible, très chaude. De la vapeur d'eau se condense en buée sur un verre froid. Quand la combustion est terminée, de l'eau de chaux versée dans l'éprouvette se trouble. La combustion est donc complète; elle produit de la vapeur d'eau et du gaz carbonique :

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 212 \text{ kcal}$$

La quantité de chaleur considérable dégagée permet de réaliser de hautes températures, de 1 500° à 2 000 °C, avec un chalumeau alimenté par un mélange méthane-air ou méthane-oxygène.

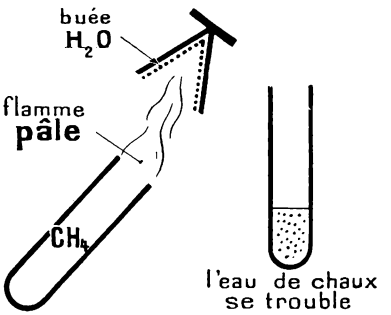


FIG. 95. — *La combustion du méthane fournit de l'eau et du gaz carbonique.*

Réaction explosive (fig. 96). — Un mélange méthane-oxygène ou méthane-air, préparé suivant les proportions qu'indique la réaction précédente (1 volume de méthane pour 2 volumes d'oxygène ou 10 volumes d'air) explose violemment au contact d'une flamme.

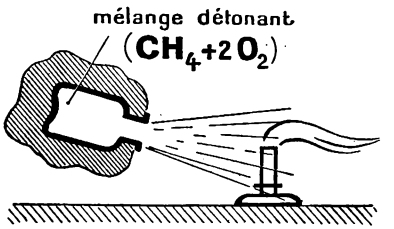


FIG. 96. — *Combustion explosive du mélange méthane-air.*

Applications pratiques :

Le *gaz de ville* contient, environ, 30 % de méthane.

Le *gaz des boues d'égout*, riche en méthane, est un bon combustible.

Les *gaz des poches de pétrole*, contenant jusqu'à 90 % de méthane, sont d'importantes sources d'énergie.

Le *gaz pauvre*, pour moteur, est souvent enrichi avec du méthane (gaz méthanisé), ce qui augmente son pouvoir calorifique.

Le *gaz de fumier* (jusqu'à 60 % de méthane) commence à être utilisé comme combustible.

Malheureusement la réaction explosive des mélanges de méthane et d'air a parfois des effets destructeurs d'une extrême violence; ce sont les *coups de grisou* qui surviennent dans certaines mines. Comme l'explosion ne se produit qu'au contact d'une flamme, les anciennes lampes de sûreté des mineurs écartaient le danger en évitant ce contact grâce aux propriétés des toiles métalliques.

La figure 97 résume une expérience très suggestive à cet égard.

Écrasons la flamme d'un Bunsen par une toile de *cuivre*; une allumette placée au-dessus de la toile ne s'allume pas (fig. 97 *a*). Si maintenant, le gaz non enflammé traverse la toile,

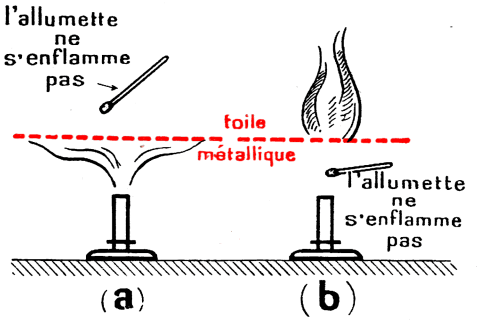


FIG. 97.
Propriétés des toiles métalliques.

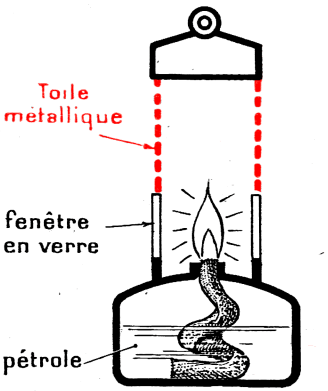


FIG. 98.
Lampe de Davy.

nous pourrons l'allumer au-dessus (fig. 97 *b*) sans que la flamme se propage au-dessous, comme le montre l'allumette qui n'y prend pas feu. La toile métallique, *très bonne conductrice de la chaleur*, refroidit le gaz en train de brûler au contact de l'une de ses faces et empêche l'élévation de température qui provoquerait l'inflammation spontanée de l'autre côté; c'est donc un *écran* qui laisse passer l'air et empêche la propagation de la flamme.

La figure (98) représente une *lampe de mineur* (lampe Davy), brûlant du pétrole, encore employée aujourd'hui.

Dans les mines grisouteuses, on assure une ventilation forcée pour empêcher la formation de mélanges explosifs; on proscrit tout feu nu, toute étincelle électrique.

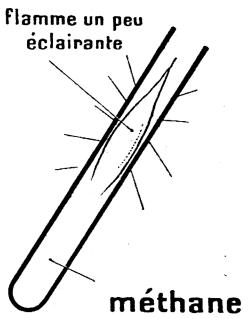


FIG. 99. — *Combustion incomplète du méthane.*

2. *COMBUSTION INCOMPLÈTE.*

Si on enflamme du méthane contenu dans une éprouvette longue (fig. 99), on observe une flamme légèrement éclairante; du carbone non brûlé est donc porté à l'incandescence : la combustion est *incomplète.*

L'industrie réalise deux types de combustions incomplètes :

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + C\downarrow \quad \text{(black carbon)}$$

$$2\,CH_4 + O_2 \longrightarrow 2\,CO + 4\,H_2$$

Cette dernière réaction présente une assez grande importance. Il faut tout d'abord remarquer que le résultat en est assez inattendu, puisque l'hydrogène, élément considéré généralement comme plus réducteur que le carbone, n'est pas oxydé, alors que le carbone devient de l'oxyde de carbone. L'opération, qu'on appelle *conversion du méthane par l'oxygène*, a lieu vers 900°, en amenant le mélange ($2\,CH_4 + O_2$) dans des brûleurs spéciaux contenant un catalyseur au nickel. Elle produit un mélange [oxyde de carbone + hydrogène] auquel on a donné le nom de **gaz de synthèse,** car il intervient actuellement dans de multiples préparations industrielles de la chimie minérale (ammoniac) ou organique (carburants).

3. OXYDANTS.

— *A froid,* les oxydants ordinaires comme l'eau oxygénée, le permanganate de potassium, ... sont sans action sur le méthane.

— *A chaud,* la molécule de méthane peut être détruite :

à **600° C,** par l'*oxyde de cuivre;*

à **800° C,** par la *vapeur d'eau :*

$$CH_4 + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 4\,H_2 - 40\ \text{kcal}$$

à **1 000 °C,** par la *vapeur d'eau :*

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\,H_2 - 50\ \text{kcal}$$

La dernière réaction est une *conversion du méthane par la vapeur d'eau;* elle produit, aux États-Unis, du gaz de synthèse.

78. ACTION DU CHLORE. — Un des deux éléments constituant le méthane, l'hydrogène, présente une grande affinité pour le chlore. Nous observerons deux types de réactions :

1. DESTRUCTION.

Expérience (fig. 100) Introduisons dans une éprouvette **1** volume de méthane et **2** volumes de chlore. Après retournement de l'éprouvette, pour rendre le mélange homogène, approchons de l'orifice une flamme; une réaction vive à lieu; un nuage noir de *carbone*

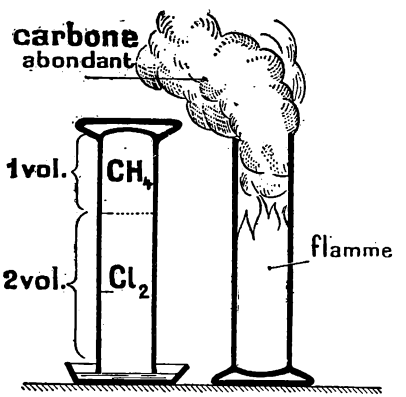


FIG. 100. — *Destruction du méthane par le chlore.*

se dégage; il se forme du *gaz chlorhydrique*, reconnu à son action sur le papier au tournesol bleu, qui rougit. La réaction se formule :

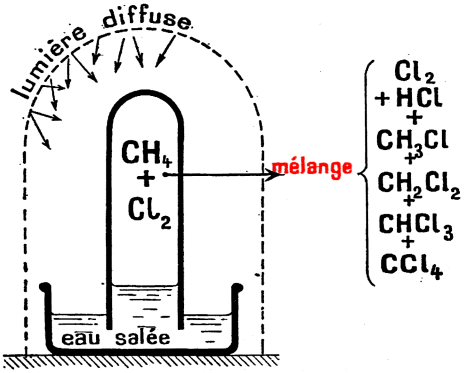


FIG. 101. — *Réactions de substitutions simultanées de l'hydrogène par le chlore.*

$$CH_4 + 2\,Cl_2 \longrightarrow 4\,\overrightarrow{\overline{HCl}} + C\downarrow$$

La molécule CH_4 a été brutalement disloquée; c'est une réaction de ***destruction.***

2. *SUBSTITUTION.*

Expérience (fig. 101) : Un mélange de chlore et de méthane est abandonné, à la lumière diffuse, sur une cuve d'eau salée (1). Après quelques jours, la couleur verte du mélange s'est fortement *atténuée*; l'eau de la cuve présente une réaction nettement *acide* au tournesol; il s'est donc formé de l'*acide chlorhydrique sans libération de carbone.* L'analyse des produits contenus dans l'éprouvette montre qu'ils constituent un mélange des corps suivants :

chlore et méthane qui n'ont pas réagi
composé CH_3Cl ou **chlorure de méthyle**
composé CH_2Cl_2 ou **chlorure de méthylène** (dichlorométhane)
composé $CHCl_3$ ou **chloroforme**
composé $C\,Cl_4$ ou **tétrachlorure de carbone.**

On peut interpréter cette expérience comme l'ensemble de 4 réactions simultanées :

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3Cl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_2Cl_2$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CHCl_3$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + C\,Cl_4$$

Chacune de ces étapes effectue le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore; ce sont des réactions de ***substitution.*** A l'opposé de la destruction précédente, elles ont été réalisées lentement, sans heurt; la molécule CH_4 s'est trouvée progressivement modifiée mais son squelette n'a pas disparu (2). Elles illustrent une

(1) Le chlore est peu soluble dans l'eau salée.
(2) On peut d'ailleurs, partant des 4 produits formés et faisant agir l'*acide iodhydrique* (hydrogénant puissant), reformer le méthane.

règle presque générale : *en chimie organique, les réactions non brutales, ménagées, obéissent au* ***principe de moindre perturbation.***

Remarques.

I. — Les corps obtenus ont un intérêt pratique.

Le *chlorure de méthyle* est un agent de réfrigération.

Le *chlorure de méthylène* intervient dans des synthèses.

Le *chloroforme* est l'anesthésique général bien connu.

Le *tétrachlorure* de carbone est un très bon solvant, ininflammable, donc précieux.

On a réussi à fabriquer simultanément ces quatre dérivés, dans l'industrie, avec un rendement acceptable par action du chlore sur le méthane vers 450°, mais il faut ensuite séparer les produits formés.

II. — L'existence des 4 dérivés substitués du méthane s'interprète bien en cherchant quelles peuvent être leurs formules, à partir de la formule tétraédrique du méthane. On arrive aux structures suivantes (fig. 102) :

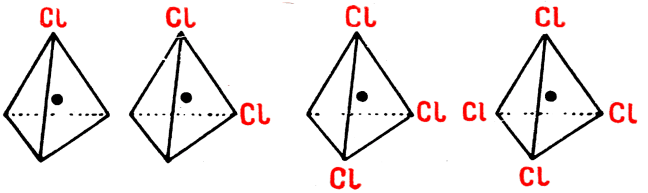


FIG. 102. — *Les dérivés chlorés du méthane, par substitutions.*

Les schémas font prévoir *un seul* dérivé de chaque espèce (mono, di, tri, tétra substitué); c'est bien ce que confirme l'expérience.

79. ACTIONS DU FLUOR, DU BROME, DE L'IODE, DE L'AZOTE.

Le *fluor*, le *brome*, l'*iode* ont de grandes analogie avec le chlore, ce qui explique la formation de composés de substitutions mixtes, tels que CHF_2Cl *monochlorodifluorométhane*; CF_2Cl_2 *dichlorodifluorométhane*, encore appelé ***fréon,*** liquide ininflammable, non toxique, employé dans la fabrication de réfrigérateurs.

L'*azote* réagit partiellement, à haute température, dans l'arc électrique :

$$2\,CH_4 + N_2 \longrightarrow \underset{\text{acide cyanhydrique}}{2\,HCN} + 3\,H_2$$

Cette réaction, qui conduit à l'*acide cyanhydrique HCN*, est intéressante malgré son très faible rendement; elle réalise l'union, généralement difficile, des atomes de carbone et d'azote.

80. CONCLUSION : LE MÉTHANE, CARBURE SATURÉ.

L'ensemble des propriétés chimiques du méthane montre qu'il n'est pas possible de grouper autour de l'atome de carbone, pivot de la molécule, plus de 4 atomes univalents (H, F, Cl, Br, I). *Seuls sont possibles les remplacements ou substitutions.* Pour cette raison on dit que la *molécule* CH_4 *est celle d'un* ***carbure saturé.***

PRODUCTION DU MÉTHANE

81. ÉTAT NATUREL. — Très abondant dans la nature le méthane a comme origine une décomposition encore assez mal connue, toujours lente, de matières organiques, en particulier de la *cellulose*. La formation correspond à la réaction globale :

$$\underset{\text{cellulose}}{[C_6H_{10}O_5]_n} + nH_2O \longrightarrow 3n\uparrow\overline{CO_2} + 3n\uparrow\overline{CH_4} + n \times 41 \text{ kcal}$$

Le dédoublement en gaz carbonique et méthane est favorisé par la présence de *germes bactériens* (micrococcus). Citons, comme sources naturelles de méthane :

— **a) le gaz des marais :** sans intérêt pratique, ce gaz se dégage de la vase des marécages.

— **b) le grisou :** formé dans certaines mines de houille; on en connaît les terribles effets destructeurs.

— **c) le gaz de fumier :** Par fermentation, le fumier, sous l'influence d'un microorganisme du genre *micrococcus*, donne à la température de 30° à 40 °C la plus favorable, un mélange de gaz contenant de 50 à 60 % de méthane et 30 à 40 % de gaz carbonique. Le pouvoir calorifique étant de 6 000 kcal/m³, l'exploitation rationnelle peut être envisagée dans les installations agricoles.

— **d) le gaz des régions pétrolifères** (voir plus loin).

82. EXTRACTION INDUSTRIELLE.

1. DISTILLATION OU PYROLYSE DE LA HOUILLE. — La décomposition de la houille par la chaleur, en vase clos, donne le gaz de ville dont la composition moyenne est la suivante :

hydrogène	:	50 %
méthane	:	25 à 30 %
oxyde de carbone	:	6 %
gaz carbonique	:	3 %
éthylène	:	1 à 2 %
air	:	6 %.

Par liquéfaction et distillation fractionnée on peut en extraire le méthane.

2. CRACKING DES PÉTROLES. — Les *pétroles* sont des mélanges liquides complexes peu utilisables sous leur état brut. Pour les transformer en *essences*, on leur fait subir divers traitements. En particulier de brutales variations de température et de pression sont aujourd'hui très employées sous le nom de ***cracking ou craquage.*** Par ce procédé on parvient à briser les grosses molécules, lourdes, et à former avec les fragments d'autres corps purs de masses moléculaires plus faibles (produits légers). Les portions

gazeuses ainsi obtenues contiennent du méthane et quelques carbures d'hydrogène voisins (*alcanes*). Par distillation ou liquéfaction fractionnées on peut séparer jusqu'à 20 où 25 % de méthane.

3. CAPTATION DE GAZ NATURELS. — Rassemblés dans d'immenses réservoirs, poches gazeuses surmontant les gisements de pétrole brut, les gaz naturels combustibles peuvent renfermer jusqu'à 95 % de méthane. Leur captation est d'une grande importance économique en Roumanie, en U. R. S. S., et surtout aux États-Unis, où un réseau considérable de *pipe-line* a été construit pour assurer la distribution de 60 milliards de mètres cubes par an aux utilisateurs. En France, les gisements de Saint-Marcet (Haute-Garonne) alimentent, par pipe-line, les régions de Pau, Toulouse, Agen, Bordeaux. Le débit journalier dépasse largement un demi million de mètres cubes; le gaz contient 89 % de méthane.

83. PRÉPARATION AU LABORATOIRE.

La préparation du méthane rigoureusement pur se fait — rarement — au laboratoire, par des procédés qui sortent du cadre de notre étude. Indiquons seulement les méthodes employées pour obtenir le méthane destiné aux usages courants.

a) Pyrolyse de l'acide acétique ou d'un acétate.

L'*acide acétique*, constituant actif du vinaigre, admet comme formule semi-développée CH_3CO_2H (1). C'est un produit industriel livré aujourd'hui dans un grand état de pureté. Or cet acide se décompose sous l'effet de la chaleur, vers 200°, en présence d'oxyde de thorium ThO_2, catalyseur :

$$CH_3CO_2H \longrightarrow \overrightarrow{CO_2} + \overrightarrow{CH_4}$$

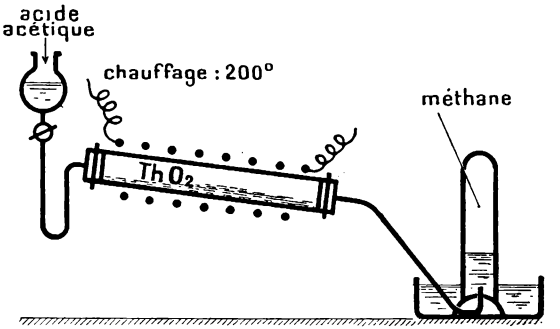


FIG. 103. — *Décomposition de l'acide acétique en méthane et gaz carbonique.*

Il suffit de faire tomber régulièrement, goutte à goutte, l'acide acétique dans un tube de porcelaine, chauffé, contenant le catalyseur, et de recevoir les gaz produits sur une solution de soude qui absorbe le gaz carbonique (fig. 103). Une ancienne méthode, de moins en moins utilisée actuellement, partait de l'*acétate de sodium* $NaCO_2CH_3$, qu'il fallait chauffer assez fortement (vers 400° au moins), dans une cornue en grès, avec de la *chaux sodée* qui, par la soude qu'elle contient, fixait le gaz carbonique en donnant du carbonate disodique.

$$NaCO_2CH_3 + NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + \overrightarrow{CH_4}$$

(1) Cette formule sera justifiée au chapitre XIV consacré à l'étude de l'acide acétique.

b) Décomposition du carbure d'aluminium par l'eau.

Le carbure d'aluminium Al_4C_3 est obtenu par action du carbone sur l'alumine à haute température, au four électrique

$$2\,Al_2O_3 + 9\,C \longrightarrow 6\,\overrightarrow{CO} + Al_4C_3$$

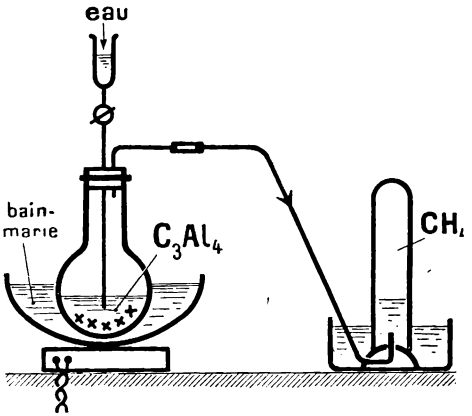


FIG. 104. — *Decomposition du carbure d'aluminium par l'eau.*

C'est un solide, que l'eau chaude décompose avec formation d'*alumine hydratée* **Al** $(OH)_3$ et de méthane :

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O \longrightarrow 3\,\overrightarrow{CH_4} + 4\,\underline{Al(OH)_3}$$

L'addition d'un peu d'acide chlorhydrique à l'eau chaude (fig. 104) rend l'attaque plus régulière en éliminant la couche d'alumine solide qui, pendant la réaction, se dépose sur le carbure d'aluminium.

84. L'AVENIR DU MÉTHANE.

Obtenu par synthèse en 1845, identifié dans le gaz des marais en 1778, utilisé comme combustible à partir de la découverte du gaz d'éclairage en 1798, le méthane a longtemps été considéré comme un carbure d'hydrogène d'une *importance théorique extrême* car il représentait le composé organique le plus simple, résultant de la saturation des quatre valences du carbone par quatre atomes d'hydrogène.

De nos jours son *intérêt pratique*, qui est double, va sans cesse grandissant :

a) comme combustible industriel, il représente, dans le gaz de ville, une source d'énergie considérable. Cependant son point de liquéfaction trop bas (température critique : — 80 °C) ne facilite pas son stockage et son transport économiques. Il subit la redoutable concurrence du *propane* et du *butane*, beaucoup plus maniables, qui présentent avec lui, comme nous verrons, de très grandes analogies.

b) comme matière première *de la grande industrie chimique*, il est appelé à contribuer, surtout dans les pays qui en possèdent d'énormes réserves naturelles (U. S. A.) à la fabrication de l'hydrogène et de l'acétylène, points de départ de très nombreuses synthèses (1). Il participe déjà, grâce à certaines réactions catalytiques, à la création de carbures d'hydrogène plus lourds, dont la structure est beaucoup plus complexe que la sienne.

---

(1) Mentionnons seulement à titre d'exemple la synthèse du **méthanol** carburant liquide d'avenir. Le méthanol, de formule CH_3OH appartient à la famille des *alcools*. On l'obtient aujourd'hui par l'union directe de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène (*gaz de synthèse*) : $CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3OH$.

ALCANES

(Carbures méthaniques)

85. Il existe de très nombreux carbures d'hydrogène appelés **alcanes** dont les propriétés générales sont comparables à celles du méthane; on en connaît plusieurs centaines. Tous présentent le caractère fondamental suivant : leur molécule, soumise à l'action ménagée, non destructrice, du chlore ne donne que des réactions de *substitution*; elle contient donc le nombre maximum d'atomes d'hydrogène compatible avec la quadrivalence du carbone. Ces carbures sont dits ***saturés.***

86. PRÉPARATION. — Parmi les nombreuses méthodes qui permettent de préparer les carbures méthaniques, nous n'en citerons que deux, l'une à cause de son importance industrielle, l'autre parce qu'elle illustre une méthode générale très caractéristique de la transformation progressive des molécules en chimie organique.

a) ANALYSE IMMÉDIATE DES MÉLANGES NATURELS.

La distillation des pétroles bruts produit, en abondance, une variété extrême de carbures méthaniques ou alcanes. Tel échantillon de pétrole de l'Oklahoma libère, par rectification poussée, 80 types de carbures d'hydrogène, dont 33 sont des alcanes. Par le cracking on peut encore augmenter ce nombre.

b) SYNTHÈSE DE WURTZ[1] (1854).

Partant du méthane on peut, par substitution, réaliser la synthèse de l'*iodure de méthyle* CH_3I

$$CH_4 + I_2 \longrightarrow CH_3I + HI(^2)$$

L'iodure de méthyle est traité par le *sodium* :

$$\left.\begin{matrix} CH_3I & Na \\ & + \\ CH_3I & Na \end{matrix}\right\} \longrightarrow 2\,NaI + C_2H_6$$

Il s'est produit une soudure de deux radicaux méthyle — CH_3 en une seule molécule C_2H_6. Ce carbure est appelé **éthane.**

L'éthane, carbure saturé, peut, à son tour, par des réactions du même type, donner l'*iodure d'éthyle* C_2H_5I, qui, traité par l'iodure de méthyle et le sodium, conduit au **propane** C_3H_8

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5I & Na \\ & + \\ CH_3I & Na \end{matrix}\right\} \longrightarrow 2\,NaI + \underset{\text{propane}}{C_3H_8}$$

---

(1) WURTZ : v. notice biographique.

(2) La réaction écrite n'est pas facile; on prépare d'ailleurs l'iodure de méthyle par d'autres procédés. Il suffit de noter que le passage *direct* de l'édifice CH_4 à l'édifice CH_3I est possible par *substitution.*

De la même façon le propane mène au **butane** C_4H_{10}, ce dernier au **pentane** C_5H_{12}.... etc.

Très généralement, la méthode de Wurtz est un moyen de passer d'un alcane dont la molécule contient ***n*** *atomes de carbone, aux alcanes contenant* ***(n + 1), (n + 2)...*** *etc., atomes de carbone; c'est une* ***synthèse progressive*** *dont l'intérêt théorique est capital.*

87. FORMULES MOLÉCULAIRES.

En suivant les étapes des synthèses de Wurtz nous observons les enchaînements suivants :

CH_4
↓
C_2H_6
↓
C_3H_8
↓
C_4H_{10}
↓
C_5H_{12}
↓

Chacun de ces passages apporte, en fait, dans la molécule nouvelle $\boxed{1}$ atome de carbone et $\boxed{2}$ atomes d'hydrogène. Comme le point de départ est le méthane C_1H_4, après n — 1 étapes de ce genre (1), le carbure nouveau s'écrira :

$$C_{1+n-1} \qquad H_{4+2(n-1)}$$

soit

$$\boxed{C_n \quad H_{2n+2}}$$

On dit que ce carbure présente une *condensation en carbone égale à* ***n***. Cette représentation constitue la formule moléculaire générale des carbures méthaniques. L'ensemble de ces carbures est nommé, en chimie organique : ***série homologue.***

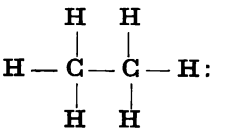
88. FORMULES DÉVELOPPÉES. ISOMÉRIES. NOMENCLATURE.

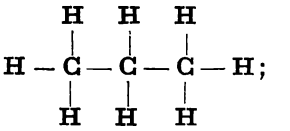
a) Pour écrire les formules développées des alcanes il faut satisfaire à la fois à la monovalence de l'hydrogène et à la quadrivalence du carbone. Dans ces conditions

il existe *une seule* façon d'écrire la formule du méthane : $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$;

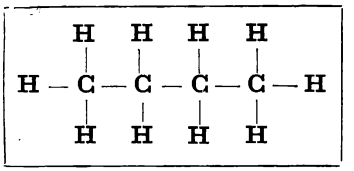
(1) Il est d'ailleurs possible d'appliquer la synthèse de Wurtz à deux dérivés iodés contenant chacun plus de deux atomes de carbone : Exemple :

$$C_4H_9I + C_3H_7I + 2\,Na \longrightarrow 2\,NaI + \underset{\text{heptane}}{C_7H_{16}}$$

il existe *une seule* façon d'envisager celle de l'éthane : 

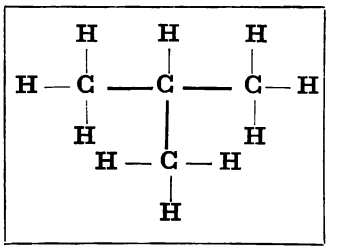
il existe *une seule* formule pour le propane : 

mais il y a *deux* façons d'écrire la formule du butane :



(I)

et



(II)

Est-ce là un simple jeu d'écriture ou alors existe-t-il deux corps ayant la même formule brute, la même formule moléculaire C_4H_{10} et différant par la disposition des atomes de carbone et d'hydrogène? L'expérience répond affirmativement à la deuxième hypothèse. *On connaît réellement* 2 *butanes et deux seulement.* Leurs formules semi-développées sont :

$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_3$

butane en chaîne droite
ou **butane normal**
(t. ébullition : + 1 ° C)

$H_3C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3$

butane à chaîne ramifiée
ou **isobutane**
(t. ébullition : — 17 ° C)

Ces deux corps purs sont les deux ***isomères*** du carbure C_4H_{10} ou butane.

b) L'isomérie est très fréquente dans la série des carbures saturés méthaniques et, dès que la condensation en carbone devient un peu élevée, les isomères correspondant à une même formule moléculaire sont très nombreux; il existe ·

2 butanes C_4H_{10}
3 pentanes C_5H_{12}
5 hexanes C_6H_{14}
. . . . . .
75 décanes $C_{10}H_{22}$
. . . . . .

c) Les règles de nomenclature des alcanes permettent d'écrire sans ambiguïté la formule d'un composé désigné par son nom; celui-ci est toujours terminé par . . . ***ane***.

Les quatre premiers termes ont conservé leur nom ancien. En perdant un atome d'hydrogène, lors d'une substitution, ils donnent des radicaux monovalents :

CH_4 (*méthane*)	donne le radical	— CH_3 **(méthyle).**
C_2H_6 (*éthane*)	—	— C_2H_5 **(éthyle).**
C_3H_8 (*propane*)	—	— C_3H_7 **(propyle).**
C_4H_{10} (*butane*)	—	— C_4H_9 **(butyle).**

Les termes suivants empruntent leur nom au préfixe qui rappelle le nombre des atomes de carbone de la molécule :

Carbure en C_5 : ... C_5H_{12} (*pentane*) . . . . radical — C_5H_{11} **(pentyle).**
C_6 : ... C_6H_{14} (*hexane*) . . . . radical — C_6H_{13} **(hexyle).**
C_7 : ... C_7H_{16} (*heptane*)
C_8 : ... C_8H_{18} (*octane*)
C_9 : ... C_9H_{20} (*nonane*)
C_{10} : ... $C_{10}H_{22}$ (*décane*)

. . . . . .

Pour désigner les isomères on écrit leurs formules développées et, en numérotant les atomes de carbone suivant des *conventions spéciales*, on parvient à distinguer tous les cas, même quand les chaînes sont très ramifiées.

Voici un exemple simple : **méthyl 3 — heptane :**

$$\overset{(1)}{H_3C} - \overset{(2)}{CH_2} - \overset{(3)}{CH}(CH_3) - \overset{(4)}{CH_2} - \overset{(5)}{CH_2} - \overset{(6)}{CH_2} - \overset{(7)}{CH_3}$$

(heptane portant en ramification le groupement méthyle fixé sur le carbone numéro 3).

89. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les propriétés physiques des alcanes montrent une *gradation* assez régulière, quand on s'élève dans la série homologue :

jusqu'en C_5, ils sont, à la température ordinaire, *gazeux*; de C_5 à C_{15}, ils sont *liquides*; au-dessus de C_{15}, ils sont *solides*.

Les points de fusion et d'ébullition normale s'élèvent quand la condensation en carbone croît.

Ils sont en général sans odeur, insolubles dans l'eau, mais solubles dans différents solvants organiques : alcool, éther, ...

90. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

a) Stabilité.

Portés à des températures supérieures à 400° ou 500 °C, les alcanes subissent des ruptures de molécules; les plus grosses, par leur destruction, se transforment en carbures d'hydrogène de plus faible condensation en carbone, le plus souvent de la même famille (carbures saturés) parfois appartenant à d'autres séries (carbures éthyléniques ou acétyléniques). On peut aussi obtenir de l'hydrogène et du carbone. Nous avons signalé l'opération sous le nom de *cracking* des pétroles. A l'aide de certains catalyseurs et en modifiant les conditions de température et les vitesses de transformation on sait orienter le cracking en vue d'obtenir, à partir des mélanges des pétroles bruts, des composés nouveaux de valeur commerciale plus élevée.

b) Oxygène.

1. En présence d'un *excès d'air*, les alcanes, portés à une température suffisante s'enflamment et brûlent complètement; la réaction globale s'écrit :

$$\mathbf{C_nH_{2n+2}} + \frac{3\,\mathbf{n} + 1}{2}\mathbf{O_2} \longrightarrow \mathbf{n\,CO_2} + (\mathbf{n} + 1)\,\mathbf{H_2O} + \mathbf{Q\ kcal.}$$

La quantité de chaleur dégagée, toujours importante, peut se mettre sous la forme :

$$\mathbf{Q} \simeq 50 + 157\,\mathbf{n}\ \text{kcal}$$

2. Le plus souvent, surtout pour les termes supérieurs de la série (*n* élevé) la combustion dans l'air est *incomplète* et laisse un abondant dépôt de carbone dans une flamme fuligineuse comme le montre aisément la combustion de la *paraffine* fondue (fig. 105).

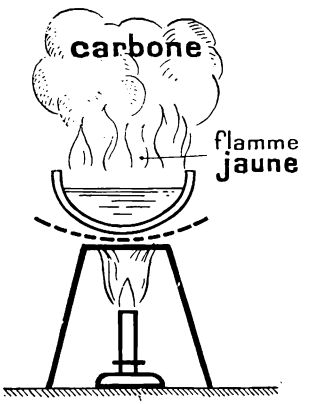


FIG. 105. — *La paraffine est combustible.*

c) Oxydants.

Nous avons constaté le peu d'affinité des oxydants habituels pour le méthane. Les termes supérieurs des alcanes se laissent cependant oxyder, sans brûler, à des températures assez élevées (au-dessus de 150 °C), mais il y a alors rupture de la molécule et formation de composés d'autant plus variés que le carbure oxydé est lui-même plus complexe.

d) Chlore.

Les alcanes donnent avec le chlore :

1° des réactions de *destruction*;

2° des réactions de *substitution*;

3° *jamais de réactions d'addition*, ce qui justifie leur nom de carbures saturés.

En résumé, les facultés réactionnelles des alcanes paraissent, si l'on met à part les combustions dans l'oxygène et dans l'air, assez réduites. On leur donnait autrefois le nom de **paraffines** (étymologiquement : *peu d'affinité*). Ce jugement s'appuyait,

en réalité, sur les propriétés des premiers termes de la série, seuls connus alors. Aujourd'hui, cette affirmation doit être plus réservée quand on songe aux multiples transformations que peuvent subir les termes élevés dans les opérations de cracking, catalytique ou non, associées déjà à des oxydations plus ou moins complexes.

91. PRINCIPAUX TERMES :

Méthane ***(CH_4)***

Éthane ***(C_2H_6)*** **:** gaz, température d'ébullition normale — 93 °C; faible intérêt pratique.

Propane ***(C_3H_8)*** **:** gaz; température d'ébullition normale : — 45 °C. Le propane aujourd'hui produit en quantités considérables dans le raffinage des pétroles est surtout utilisé pour son *pouvoir calorifique élevé* : 23 800 kcal/m³. C'est donc un excellent combustible (1). Cependant, la figure 106, qui indique les pressions maximums des vapeurs saturantes du propane et du butane en fonction de la température, montre que, pour conserver et transporter le propane liquéfié en bouteilles où il se trouve surmonté de sa vapeur saturante, on doit prévoir de solides récipients car, à + 15°, la pression maximum est de 7 kgf/cm². Le propane est actuellement surtout réservé à des usages industriels, comme l'alimentation de brûleurs de chaudières, de chalumeaux pour oxycoupage (température atteinte : 2 730°). Son usage commence à se répandre pour les besoins domestiques (chauffage, cuisine). On tend à remplacer les petites usines à gaz, de mauvais rendement, par des stations de distribution d'air propané (villes de Nangis, Langeais).

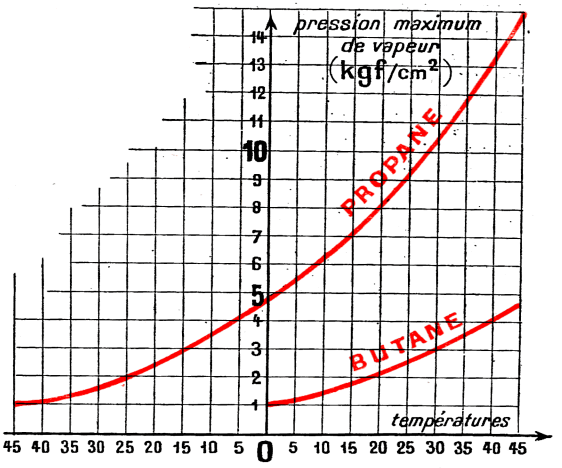


FIG. 106.

n-Butane ***(C_4H_{10})***. — Le butane et ses nombreux emplois sont bien connus. Son point d'ébullition est + 1°. Sa pression maximum, qui est de 2 kgf/cm² à 15 °C ne s'élève à 4 kgf/cm² qu'à la température de 40 °C. Ces constantes physiques intéressantes rendent son utilisation facile. D'un pouvoir calorifique *très élevé* ce gaz est de plus en plus utilisé. Le butane domestique est du butane normal, à chaine droite, (n-butane), mélangé d'un peu d'isobutane.

---

(1) A titre de comparaison, le pouvoir calorifique du *gaz de ville* ordinaire est actuellement de 4 000 à 4 500 kcal/m³.

n-Pentane ***(C_5H_{12}).*** — Ce carbure, liquide, dans les conditions ordinaires a comme point d'ébullition + 36° C. On l'utilise comme liquide thermométrique pour les basses températures.

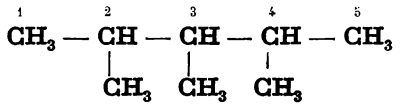
Heptane normal ***(C_7H_{16}); Isooctane*** ***(C_8H_{18}).*** — Ces deux hydrocarbures, liquides, ont un intérêt pratique du même ordre car on les rencontre ensemble dans les *essences* pour l'automobile et l'aviation.

L'heptane normal

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

détone violemment dans un moteur, entraînant un « *cognement* » qui fatigue les organes mécaniques et abaisse le rendement.

Un des isomères de l'octane, l'*isooctane* de formule :



ou **2 - 3 - 4 - méthylpentane,** au contraire, détone très difficilement; c'est un carburant *indétonant.*

Partant de ces observations expérimentales, on a convenu de caractériser la qualité indétonante d'un carburant quelconque en le comparant à ces deux cas extrêmes, par divers essais dans un moteur déterminé. On affecte, conventionnellement

l'*indice d'octane* 100 *au 2 - 3 - 4 - méthyl pentane*
l'*indice d'octane* 0 *à l'heptane normal.*

Quand une essence produit le cognement exactement comme un mélange de 80 % d'isooctane et 20 % d'heptane, on dit qu'elle présente l'indice d'octane 80. Actuellement les essences ont des indices d'octane très voisins de 100. On en produit même qui, dépassant ce nombre, sont encore plus indétonantes que le 2-3-4 – méthylpentane.

Vaseline. — C'est un mélange de carbures saturés liquides et solides.

Paraffines. — Les paraffines sont des mélanges de carbures méthaniques solides, à points de fusion mal définis, compris entre + 50° et + 80 °C environ. On y trouve surtout des composés dont la condensation en carbone va de C_{22} à C_{28}.

EXERCICES

62. Quel volume d'air faut-il pour brûler entièrement 1 m³ de méthane? Quelle est la masse de l'eau obtenue?

63. Dans un eudiomètre, on enferme 20 cm³ de méthane et 100 cm³ d'air. Quelles sont la nature et la composition du gaz obtenu après passage de l'étincelle? Quel est son volume, après refroidissement?

64. Quel volume de méthane peut-on préparer par utilisation du carbure d'aluminium obtenu en partant de 100 g d'alumine?

65. Quel volume de butane (ramené aux conditions normales) renferme une bouteille de butane domestique qui en contient 13 kg?

66. Expliquer cette indication d'une compagnie distributrice de propane : « la flamme du chalumeau est convenablement réglée pour un rapport gaz/oxygène égal à $\frac{1}{4}$ en volume et $\frac{1}{3}$ en poids. »

67. Quel est l'équivalent, en kWh, de 1 m³ de propane?

68. Quel est le pourcentage, en propane, du mélange propane-air dont le pouvoir calorique est 6 000 kcal/m³?
Rép. : 25 %.

69. Quel volume d'air est nécessaire pour la combustion complète de 1 g d'essence commerciale, supposée formée par de l'heptane pur?

70. Quel volume d'air a été aspiré par le carburateur d'une automobile quand elle a consommé 10 l d'essence composée d'octane, de densité voisine de 0,7?

71. Par quelles réactions peut-on passer au pentane, en partant du propane? en partant du méthane? Quelle masse de pentane obtient-on en partant de 2 l de propane (condition normales)? On supposera un rendement global de 50 %.

72. Le gaz naturel capté dans un puits de la région pyrénéenne a comme composition : méthane : 90 %; éthane : 4,2 %; propane : 2,2 %; butane : 0,61 %. Quel est son pouvoir calorifique (en kcal/m³ aux conditions normales)?

73. Indiquer les noms des corps dont les formules suivent :

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$; $CH_3-CHCl-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_2Cl$; $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

74. Ci-dessous le début d'une très longue liste de carbures d'hydrogène identifiés dans une certaine variété de pétrole américain. Essayer de représenter les formules planes semi-développées de ces composés :

Formula	Compound	Type	Boiling point at 1 atmos., °C.
CH_4	Methane	Normal paraffin	—161.5
C_2H_6	Ethane	Normal paraffin	— 88.6
C_3H_8	Propane	Normal paraffin	— 42.1
C_4H_{10}	Isobutane	Isoparaffin	— 11.7
C_4H_{10}	*n*-Butane	Normal paraffin	— 0.5
C_5H_{12}	2-Methylbutane	Isoparaffin	27.9
C_5H_{12}	*n*-Pentane	Normal paraffin	36.1
C_5H_{10}	Cyclopentane	Cyclopentane	49.3
C_6H_{14}	2, 3-Dimethylbutane	Isoparaffin	58.0
C_6H_{14}	2-Methylpentane	Isoparaffin	60.3
C_6H_{14}	3-Methylpentane	Isoparaffin	63.3
C_6H_{14}	*n*-Hexane	Normal paraffin	68.7
C_6H_{12}	Methylcyclopentane	Cyclopentane	71.8
C_7H_{16}	2,2-Dimethylpentane	Isoparaffin	79.2

PROBLÈMES

7. On chauffe avec de l'oxyde de cuivre 0,255 g d'un dérivé chloré d'hydrocarbure. On obtient 0,428 g de gaz carbonique et 0,205 g d'eau.

D'autre part, on traite à chaud 0,087 g de cette substance par du sodium; on supposera la réaction totale. On reprend la masse par l'eau et l'on ajoute de l'azotate d'argent; il se forme un précipité qui, lavé et séché, pèse 0,160 g.

1° Expliquer les réactions.

2° Déterminer la composition centésimale et la formule moléculaire du corps analysé, sachant que sa densité de vapeur est 2,7.

Ecrire les formules développées des isomères possibles.

H = 1, **C** = 12, **O** = 16, **Cl** = 35,5, **Ag** = 108.

(*M. E. Poitiers.*)

8. On brûle 1 m³ de méthane pris à 17° sous la pression de 750 mm. On demande :

1° La nature et les masses des produits de la combustion.

2° Le volume d'air nécessaire pris dans les conditions normales.

3° La masse de chlore susceptible de se combiner au méthane sous l'influence de la lumière solaire directe. On indiquera quels sont les produits qui peuvent se former à la lumière diffuse.

On prendra Cl = 35,5; C = 12; H = 1.

On considérera l'air comme formé de 4 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène.

(*S. E. Réunion.*)

9. Une certaine masse d'un carbure d'hydrogène gazeux A, deux fois plus dense que l'air, exige pour sa combustion complète 20,8 g d'oxygène et fournit 9 g d'eau.

Un mélange gazeux M, constitué par du carbure A et de l'hydrogène, est introduit avec 80 cm^3 d'oxygène dans un eudiomètre. L'étincelle éclate et, après refroidissement, il reste 45 cm^3 d'un gaz, dont 40 cm^3 sont absorbés par la potasse et 5 cm^3 sont de l'oxygène.

1° Quelle est la composition centésimale de A?

2° Quelle est sa formule moléculaire? comment peut-on la développer?

3° Quelle est, en volumes, la composition du mélange M?

10. Un mélange gazeux G contient de l'hydrogène et du méthane. On lui ajoute un excès d'oxygène.

Après passage d'une étincelle électrique et condensation de l'eau, la diminution du volume gazeux est égale aux $\frac{1625}{1000}$ du volume du gaz G (les conditions de température et de pression n'ayant pas changé).

1° Déterminer la composition centésimale en volume du mélange gazeux G.

2° Sachant que le volume d'oxygène ajouté est égal au propre volume du gaz G, déterminer la composition centésimale du résidu gazeux obtenu après explosion.

Nota. — On négligera la tension de la vapeur d'eau et la solubilité du gaz carbonique dans l'eau liquide. (*Aix.*)

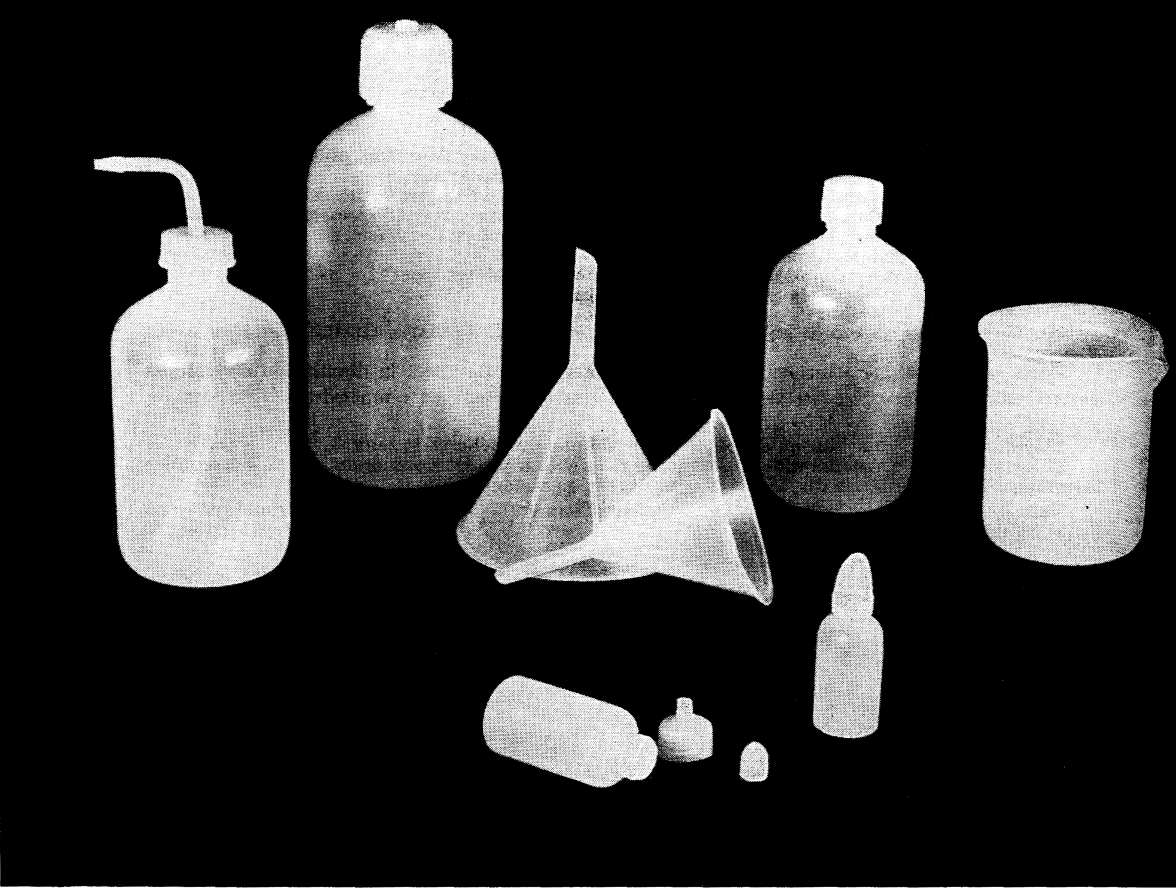


Photo Prolabo.

FIG. 107. — *Instruments de laboratoire en polyéthylène.*

CHAPITRE IX

ÉTHYLÈNE C_2H_4

L'éthylène a été découvert en 1796 par quatre chimistes hollandais.

92. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

1. CONSTANTES PHYSIQUES. — L'éthylène est un *gaz incolore*, à odeur faiblement *éthérée*, transparent. Sa *densité* est voisine de l'unité : $d \simeq \frac{12 \times 2 + 4}{29} = \frac{28}{29}$.

Il est *un peu soluble dans l'eau* : 150 cm^3 dans 1 l d'eau à + 15 °C, mais beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il est *assez difficile à liquéfier* : son point d'ébullition est — 105 °C. Son point de fusion est — 169 °C.

2. *STRUCTURE ET STABILITÉ DE LA MOLÉCULE.*

a) Structure. — L'analyse organique indique comme formule possible $(CH_2)_n$. La densité de vapeur fixe $n = 2$; la formule moléculaire est donc

$$C_2H_4$$

Pour établir la formule développée, il faut satisfaire à la quadrivalence du carbone et à la monovalence de l'hydrogène. Ceci a naturellement conduit à imaginer une structure dans laquelle deux atomes de carbone tétraédriques, liés par une *arête commune*, portent sur chacun des 4 sommets libres un atome d'hydrogène. Un atome des carbone se trouve donc, dans cette hypothèse attaché à l'autre par 2 liaisons identiques, localisées aux deux sommets communs des deux tétraèdres figuratifs. Ce schéma moléculaire, longtemps conservé, a rendu de grands services. Cependant l'ensemble des propriétés chimiques a montré que dans la double liaison éthylénique *les deux « cordons » reliant les deux atomes de carbone n'avaient pas des caractères identiques, l'un d'eux pouvant beaucoup plus facilement se rompre que l'autre.* Là encore, les récents progrès de la *physique des molécules*, ont permis de suggérer un schéma plus satisfaisant, correspondant à la figure 108. Une des liaisons **C — C** est une covalence classique, comme les liaisons **C — H**; l'autre liaison **C ... C** est une valence accessoire, moins solide (1). Les 6 atomes constitutifs (2 **C**, 4 **H**) étant toutefois dans un même plan, on pourra représenter l'éthylène par une formule plane

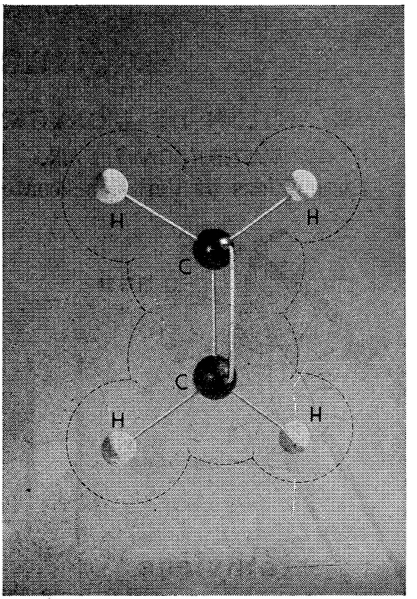
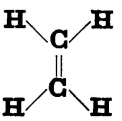


FIG. 108. — *Image de la molécule d'éthylène.*



dans laquelle le signe = figure, avec une approximation suffisante, la double liaison particulière des deux atomes de carbone.

(1) Chaque atome de carbone manifeste son affinité chimique suivant 3 directions principales situées dans un même plan, à 120° les unes des autres. On traduit ce caractère en disant que, dans l'éthylène, l'atome de carbone est *quadrivalent* et *trigonal*. Sur la figure 108 la liaison fragile est représentée *en avant* du plan contenant les centres des 6 atomes (v. Lecture p. 306).

b) Stabilité.

On peut calculer la chaleur mise en jeu dans la dissociation de l'éthylène en ses éléments :

$$C_2H_4 \longrightarrow 2\,C + 2\,H_2 - 15\ \text{kcal.}$$

Comparée à celle de la dissociation du méthane (— 20 kcal) elle montre que l'*éthylène est moins stable que le méthane.* En fait la réaction précédente reste théorique car, chauffé au-dessus de 400 °C, l'éthylène subit une décomposition complexe donnant naissance à de l'hydrogène, du carbone, du méthane, de l'acétylène, etc.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

93. ACTION DE L'OXYGÈNE.

1. COMBUSTION DANS L'AIR.

Enflammons de l'éthylène contenu dans une éprouvette (fig. 109). Il brûle avec une flamme chaude et *un peu éclairante* en dégageant de la vapeur d'eau qu'on peut condenser sur une paroi froide. Après la combustion, de l'eau de chaux versée dans l'éprouvette se trouble. La clarté de la flamme et le léger dépôt noir de carbone qui se forme parfois sur les parois de l'éprouvette, surtout si elle est profonde, montrent que la combustion *n'est pas, en général, tout à fait complète.*

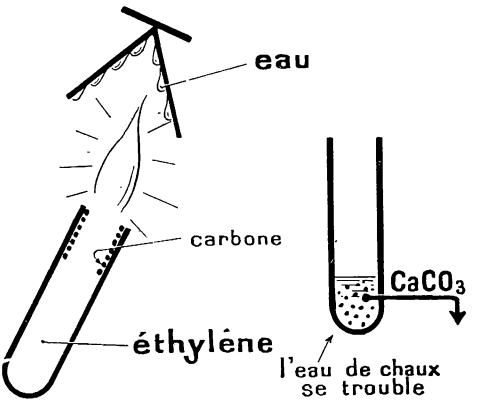


FIG. 109. — *Combustion de l'éthylène dans l'air.*

Une combustion complète se formule :

$$C_2H_4 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 345\ \text{kcal}$$

Cette équation chimique précise qu'un volume d'éthylène demande, pour brûler complètement, 3 volumes d'oxygène, ou $3 \times 5 = 15$ volumes d'air. Si on effectue un mélange gazeux correspondant à ces proportions, il détone violemment au contact d'une flamme; l'expérience, réalisée à l'eudiomètre, permet de déterminer la formule brute de l'éthylène.

La combustion de l'éthylène, très exothermique, n'est guère utilisée, bien que certains gaz industriels (hauts-fourneaux, cokeries, usines à gaz) en contiennent. La proportion d'éthylène dans ces mélanges gazeux est toujours assez faible (1 à 5 % dans le gaz de ville) et, mis à part ce dernier cas, l'éthylène n'intervient guère comme combustible; on préfère le séparer *en vue de synthèses chimiques.*

2. ACTION MÉNAGÉE DE L'OXYGÈNE ET DES OXYDANTS.

La molécule d'éthylène peut être oxydée sans être détruite. Cette propriété, dont l'importance pratique commence à devenir considérable, sera envisagée plus loin.

94. ACTION DU CHLORE.

1. DESTRUCTION.

Expérience (fig. 110). — Faisons un mélange de 2 volumes de chlore pour 1 volume d'éthylène, puis approchons une flamme de l'orifice de l'éprouvette. Une vive réaction se produit, libérant un nuage de carbone et produisant du gaz chlorhydrique.

$$C_2H_4 + 2\,Cl_2 \longrightarrow 2\,C\downarrow + 4\,H\overline{Cl}\uparrow.$$

C'est là une réaction de ***destruction*** tout à fait comparable à celle du méthane.

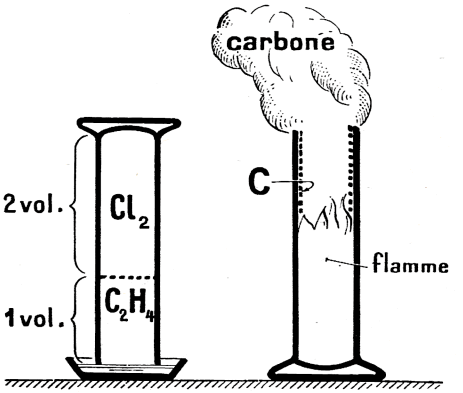


FIG. 110. — *Destruction de l'éthylène par le chlore.*

2. ADDITION.

Expérience (fig. 111). — Dans une éprouvette, préparons un mélange homogène de chlore et d'éthylène à *volumes égaux*. Retournons l'éprouvette sur la cuve à eau; l'eau s'élève; le volume gazeux diminue; des gouttes d'un *liquide huileux*, insoluble dans l'eau, apparaissent. Quand l'eau a cessé de monter on peut retourner l'éprouvette et en présenter l'ouverture à une flamme; il y a combustion et les gouttelettes liquides brûlent avec une flamme verte. L'analyse peut fixer la formule de ce composé nouveau : $C_2H_4Cl_2$; c'est le bichlorure d'éthylène ou « liqueur des Hollandais », excellent dissolvant.

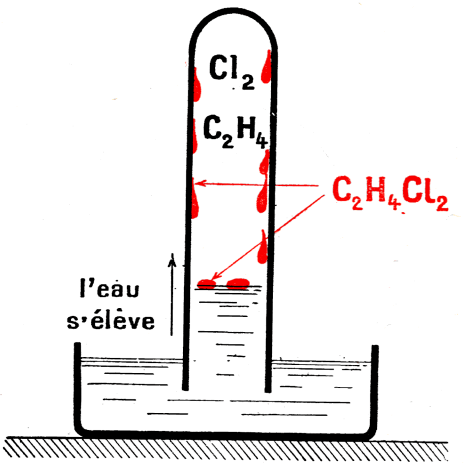
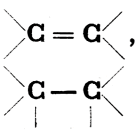
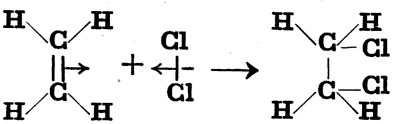


FIG. 111. — *Addition de l'éthylène et du chlore.*

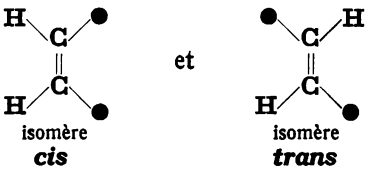
Sa formation peut s'interpréter ainsi : une des deux branches de la double liaison  , plus fragile, s'est rompue : créant ainsi 2 possibilités de capture d'un atome monovalent. La molécule de chlore [Cl — Cl] s'est elle-même rompue : [Cl —.... Cl—····] et chacun des atomes de chlore libéré s'est fixé sur la liaison vacante de l'éthylène :



Cette réaction met en évidence un caractère nouveau : *la molécule d'éthylène peut accepter des atomes étrangers qui se fixent sans détruire l'édifice déjà constitué; c'est donc une molécule* ***non saturée*** capable d'une réaction d'*addition*. Cependant une molécule d'éthylène ne peut fixer ainsi que 2 atomes monovalents au maximum; le produit alors obtenu est saturé.

3. SUBSTITUTIONS DIRECTES DIFFICILES. — On a longtemps cru que l'éthylène, en contact direct avec le chlore, ne donnait que la réaction d'addition précédente et les dérivés de subtitution, tels que C_2H_3Cl, C_2HCl_3... étaient toujours obtenus par voie indirecte. Or l'un d'eux, le *chlorure de vinyle* C_2H_3Cl a pris depuis quelques années une grande importance industrielle, ce qui a déterminé de puissantes recherches en vue de son étude et de sa fabrication. Il paraît établi aujourd'hui qu'à des températures assez élevées (300 °C à 400 °C) le contact du chlore et de l'éthylène donne *simultanément* du *dichloroéthane* $C_2H_4Cl_2$ (*addition*) et du *chlorure de vinyle* C_2H_3Cl (*substitution* avec formation de gaz chlorhydrique).

Remarque : La formule développée de l'éthylène laisse prévoir pour les dérivés disubstitués sur les 2 atomes de carbone *deux* isomères de structures différentes, des types :



Dans le premier modèle les deux atomes monovalents substituants (●) sont du même côté des atomes de carbone; c'est l'*isomère* ***cis***. Dans l'autre, les atomes substituants sont, par rapport aux atomes de carbone, en position opposée; c'est l'*isomère* ***trans***. Ces deux isomères existent réellement.

95. VARIÉTÉ DES RÉACTIONS D'ADDITION DE L'ÉTHYLÈNE.

L'éthylène fournit de nombreux composés d'addition, la plupart de grande importance, souvent obtenus par voie directe. Voici quelques exemples :

a) Hydrogène. — En envoyant un mélange d'éthylène et d'hydrogène sur du nickel qui joue le rôle de catalyseur, à basse température, on réalise la synthèse de l'*éthane* :

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \longrightarrow \underset{\text{éthane}}{CH_3 - CH_3}.$$

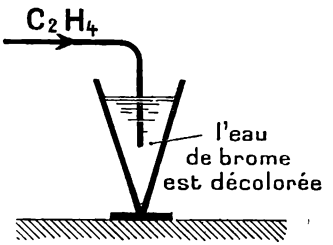
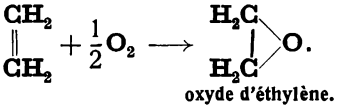


FIG. 112.

b) Brome. — Un courant d'éthylène, barbotant dans l'eau de brome, la décolore (fig. 112) :

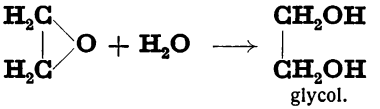
$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{dibromure d'éthylène}\\ \text{ou } \textit{dibromoéthane} \text{ symétrique}\\ \text{employé comme antidétonant}\\ \text{dans les essences } (\textit{éthyl-fluid})}}{CH_2Br - CH_2Br}.$$

c) Oxygène. — Un mélange air-éthylène, très pauvre en éthylène pour éviter l'inflammation, est envoyé sur un catalyseur (argent très divisé), maintenu vers 250 °C; il y a addition :



oxyde d'éthylène.

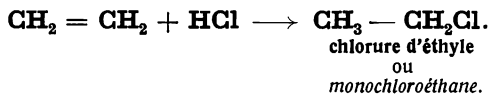
L'oxyde d'éthylène, qui présente des facultés réactionnelles remarquables, intervient dans de nombreuses synthèses. Par hydratation il conduit au *glycol*, agent de synthèses et liquide anticongelant pour radiateurs d'automobiles :



glycol.

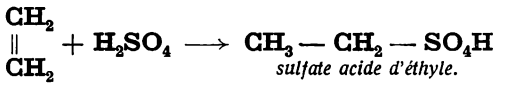
L'oxyde d'éthylène trouve un emploi dans des fabrications aussi variées que celle de la novocaïne, de l'indigo, de solvants, produits de nettoyage, caoutchoucs, parfums fibres textiles, ...

d) Acide chlorhydrique. — Par réaction directe :



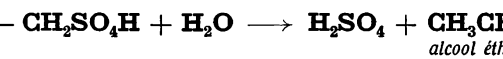
chlorure d'éthyle ou *monochloroéthane.*

e) Acide sulfurique. — En agitant longuement de l'acide sulfurique dans l'éthylène, BERTHELOT parvint, en 1854, à additionner ces deux corps. Aujourd'hui on opère avec l'acide sulfurique concentré, en présence de catalyseur (oxyde de vanadium)



sulfate acide d'éthyle.

Ce corps, traité par l'eau, donne l'alcool éthylique :

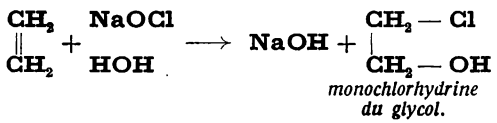


alcool éthylique.

Longtemps restées sans intérêt pratique ces réactions permettent aujourd'hui une synthèse industrielle de l'alcool (usines de Béthune).

f) Fixation de deux groupements OH; synthèse du glycol.

En faisant passer de l'éthylène dans une solution à 5 % d'*hypochlorite de sodium*, NaOCl, on peut fixer un atome de chlore et un groupement OH. Soit :



monochlorhydrine du glycol.

Ce corps, traite par une base forte, conduit au **glycol.**

$$2\ \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH_2OH\end{matrix} + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl + 2\ \begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{matrix}$$

glycol.

g) Chlorure de soufre. — Par le *chlorure de soufre* SCl_2 on peut réaliser la soudure de deux molécules d'éthylène, après addition :

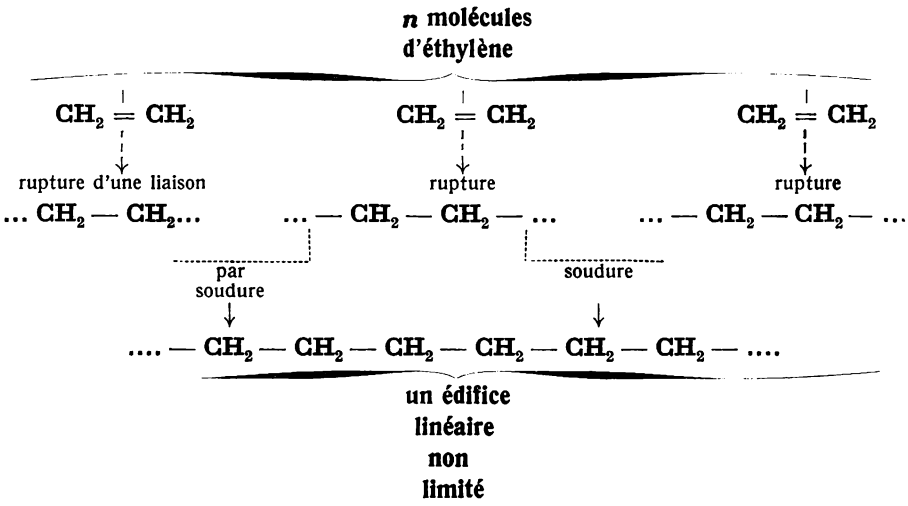
$$S\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2 = CH_2\\ CH_2 = CH_2\end{matrix} \longrightarrow S\begin{matrix}CH_2 - CH_2 - Cl\\ CH_2 - CH_2 - Cl\end{matrix}$$

sulfure d'éthyle, dichloré, symétrique.

Ce dérivé, connu sous le nom d'*ypérite*, est un liquide huileux. Sous forme de brouillard, il a été utilisé, pendant la guerre de 1914-18 comme « gaz de combat » particulièrement redoutable, tirant son nom de la ville belge d'Ypres devant laquelle il fut employé pour la première fois par les Allemands.

96. POLYMÉRISATION.

En chauffant de l'éthylène vers 200°, sous des pressions de l'ordre de 1 000 à 1 500 atmosphères, en présence de catalyseurs (chlorure de zinc, traces d'oxygène) on réalise une soudure de très nombreux atomes de carbone; c'est une *polymérisation.* Le schéma d'une telle opération peut être le suivant :



La suite de radicaux *méthylènes* — CH_2 — ainsi associés présente les caractères d'une chaîne *saturée*; on peut donc rapprocher cette polymérisation des réactions d'additions précédentes. Un tel assemblage intéresse souvent de nombreuses molécules d'éthylène, parfois plus de 100. Les produits obtenus ont soit les propriétés des cires, soit celles de *matières plastiques* dont les qualités sont particulièrement appréciées; résistants, souples, tenaces, inaltérables, excellents isolants électriques, les **poly-**

méthylènes ou **polythènes** servent aujourd'hui, par moulage, à la fabrication d'objets les plus divers : flacons, tubes, seaux.... La figure 107 montre quelques objets en polyméthylène, utilisés dans les laboratoires.

Remarque : Certains dérivés de l'éthylène (dérivés de substitution ayant par conséquent conservé la *double liaison* caractéristique) se polymérisent également avec une grande facilité. Citons :

— le **chlorure de vinyle** : $CH_2 = CHCl$, donnant le *chlorure de polyvinyle*,

$$\ldots\ CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - \ldots,$$

utilisé comme plastique et fibre textile synthétique (*Rhovyl*).

— le **chlorure de vinylidène** : $CH_2 = C\,Cl_2$, donnant le *chlorure de polyvinylidène*,

$$\ldots - CH_2 - C\,Cl_2 - CH_2 - C\,Cl_2 - CH_2 - C\,Cl_2 - \ldots,$$

autre textile (*Saran*).

— **le tétrafluoroéthylène** : $CF_2 = CF_2$, dont la polymérisation réalise e *polytétrafluoroéthylène*, désigné par les initiales (P. T. F. E.) ou sous le nom de *téflon*, à peu près inaltérable aux acides et aux bases, très bon isolant électrique, et qui, appliqué en couche mince sous la semelle de skis, diminue d'une manière considérable les forces de frottements au contact de la neige, aux basses températures.

En résumé,

l'éthylène présente une ***très grande activité chimique*** *due à la présence de la* ***double liaison*** $>C = C<$ *caractéristique. Non seulement celle-ci permet de multiples réactions* ***d'addition,*** *mais il est établi aujourd'hui qu'elle favorise les* ***polymérisations*** *créatrices de produits nouveaux dont nous commençons à peine à soupçonner les développements.*

PRÉPARATION

97. ÉTAT NATUREL. EXTRACTION.

L'éthylène se forme lors de la décomposition par la chaleur de nombreuses matières organiques; on le rencontre donc dans plusieurs industries :

a) Gaz des cokeries. — Les usines qui décomposent la houille pour obtenir le coke fabriquent un gaz analogue au gaz de ville, contenant de 2 à 5 % d'éthylène. Par des liquéfactions et des distillations on l'enrichit en éthylène jusqu'à une proportion de 25 %. La production très importante du coke nécessaire à la sidérurgie laisse espérer, par ce procédé encore en évolution, une extraction économique de forts tonnages d'éthylène destiné aux synthèses.

b) Cracking des pétroles. — La formation d'éthylène se fait aux dépens de l'éthane lui-même produit par la dislocation de molécules plus lourdes :

$$\underset{\text{Grosses molécules}}{\ } \xrightarrow{\text{cracking}} \underset{\text{éthane}}{C_2H_6} \xrightarrow{\text{cracking à } 500^\circ} \underset{\text{éthylène.}}{C_2H_4} + H_2$$

98. PRÉPARATION DES LABORATOIRES.

Au laboratoire, où le prix de la matière première importe peu, on obtient l'éthylène à partir de l'*alcool éthylique*, par une déshydratation :

$$\underset{\text{alcool éthylique}}{C_2H_6O} \longrightarrow H_2O + \underset{\text{éthylène.}}{C_2H_4}.$$

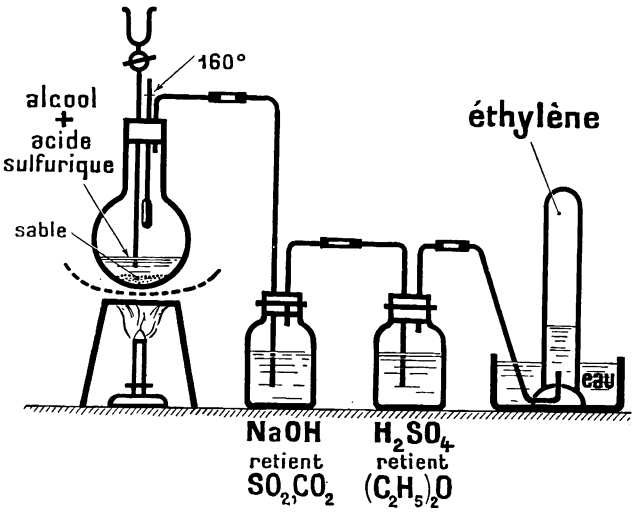


FIG. 113. — *Préparation de l'éthylène.*

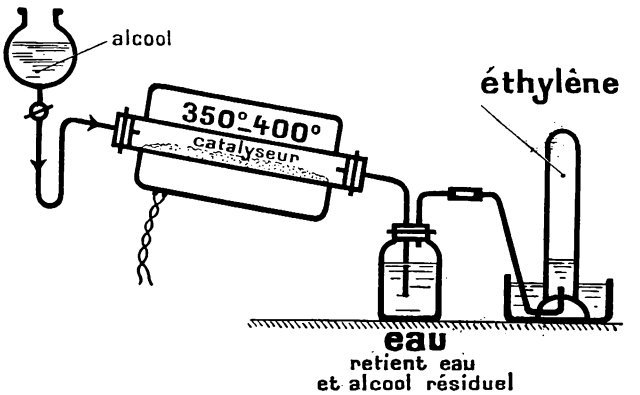


FIG. 114. — *Préparation de l'éthylène.*

Deux procédés sont utilisés :

a) Par l'acide sulfurique (fig. 113). — En refroidissant constamment, on prépare un mélange d'alcool éthylique et d'acide sulfurique (1 vol. d'alcool à 95 ° G. L. dans lequel on verse, lentement, 2 volumes d'acide sulfurique concentré.) Le mélange est chauffé au-dessus de 160° dans un ballon au fond duquel on place un peu de sable pour régulariser la réaction. Le liquide noircit, puis dégage un gaz contenant :

de l'*éthylène*,

un peu de *gaz carbonique*, provenant d'une oxydation de l'alcool,

un peu de *gaz sulfureux*, provenant d'une réduction partielle de l'acide sulfurique,

un peu de *vapeur d'éther* $(C_2H_5)_2O$, formé aux environs de 140°.

Un flacon laveur à soude retient le gaz carbonique et le gaz sulfureux; un flacon laveur à acide sulfurique retient l'éther. L'éthylène est reçu sur la cuve à eau.

b) Par catalyse (fig. 114). — Le catalyseur de déshydratation peut être l'alumine, le kaolin, ou l'argile. Il garnit un tube maintenu entre 300 °C et 500 °C dans un four électrique. L'alcool, arrivant goutte à goutte, se vaporise et se déshydrate. L'excès d'alcool et l'eau formée sont retenus par condensation dans l'eau. On peut ainsi obtenir de l'éthylène très pur.

ALCÈNES

encore appelés

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

ou

OLÉFINES

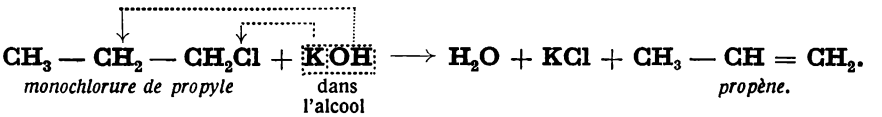
L'éthylène est le premier terme d'une série homologue de carbures d'hydrogène dits : *alcènes.*

99. PRÉPARATIONS.

a) Par *déshydratation des alcools*;

b) Par *hydrogénation ménagée des carbures acétyléniques* ou *alcynes* (chap. suiv.).

c) Par *création d'une double liaison éthylénique* dans la molécule d'un alcane. La méthode consiste à faire réagir un dérivé monohalogéné d'un alcane sur la potasse en solution dans l'alcool (potasse alcoolique). Par exemple :



Ce type de réaction, d'application générale, présente donc une grande importance, au moins théorique, car il permet de passer de la série homologue des *alcanes* (carbures saturés) à celle des *alcènes* (non saturés).

100. FORMULE GÉNÉRALE.

Le premier carbure étant en C_2 correspond à l'alcane en C_2, soit à l'*éthane*; le second (*propène* ou *propylène*) correspond au propane; aux deux butanes correspondent des *butènes.* On passe de l'alcane à l'alcène de même condensation en carbone en créant une double liaison, ce qui fait disparaître de la molécule deux atomes d'hydrogène. De la formule générale C_nH_{2n+2} on passe donc à la formule générale des alcènes :

$$\boxed{C_nH_{2n}}$$

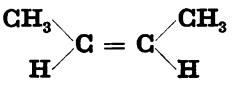
101. ISOMÉRIES. — Dans un carbure éthylénique, la position de la double liaison fait naître des isoméries nouvelles. Aussi, à partir des deux butanes C_4H_{10} répondant aux formules :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \quad \text{et} \quad CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_3$$

on peut prévoir 3 *butènes* C_4H_8

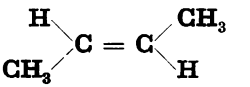
$$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 \quad (\alpha)$$
$$CH_3 - CH = CH - CH_3 \quad (\beta)$$
$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3 \quad (\gamma)$$

En réalité, la formule (β) peut représenter les deux formes :



(β_1)
forme **cis.**

et



(β_2)
forme **trans.**

Finalement, alors qu'il n'existait que deux butanes, la stéréochimie fait prévoir plus de deux butènes et l'expérience le confirme.

102. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les alcènes ont des propriétés analogues à celles de l'éthylène :

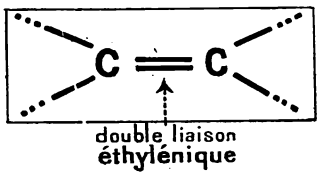
a) l'*oxygène* permet leur combustion,

b) le *chlore* réagit : par *destruction*, par *addition*, *difficilement par substitution directe.*

c) on obtient aisément de multiples *additions.*

d) la *polymérisation* est généralement facile.

La plupart de ces propriétés sont en accord avec le groupement fonctionnel



103. PRINCIPAUX TERMES.

La terminaison .... ***ène*** s'applique à tous les carbures d'hydrogène présentant *une* ou *plusieurs* doubles liaisons éthyléniques. Citons les plus importants :

a) CARBURES MONOÉTHYLÉNIQUES.

Éthène (ou *éthylène*).

Propène (ou *propylène*) : $CH_2 = CH - CH_3$, encore appelé *méthyléthylène.*

Il est produit en grande quantité lors du cracking des pétroles; on le rencontre dans les gaz de fours à coke. C'est un gaz dont la température critique est + 92 °C, le point d'ébullition — 47°,8 C et qui se liquéfie, à la température ordinaire, sous la pression de 4 atmosphères. Il est actuellement le point de départ de plusieurs *synthèses* importantes (alcool isopropylique, acétone, phénol).

b) CARBURES DIÉTHYLÈNIQUES OU DIÈNES.

Ces carbures, possédant 2 doubles liaisons, ont comme formule générale C_nH_{2n-2}.

Butanedième : $CH_2 = CH - CH = CH_2$. Liquide incolore, bouillant à — 5°. Chauffé en présence de sodium il se polymérise en un produit résistant, élastique, aux propriétés voisines de celles du caoutchouc; c'est alors un caoutchouc artificiel connu sous le nom de **buna** (de ***Bu***tanedième et ***Na:*** sodium).

Son dérivé chloré par substitution :

$$CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2,$$

appelé *chloroprène*, donne, en se polymérisant, un caoutchouc artificiel appelé **duprène** (U. S. A.).

Isoprène : $CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2$ ou *méthyl-2-butanedième*; polymérisé en présence de sodium, ce carbure fournit également une substance analogue au caoutchouc et de même formule brute $(C_5H_8)_n$.

EXERCICES

75. Quelle est la densité d'un mélange gazeux contenant, en volumes, 50 % de méthane, 40 % d'éthylène, 10 % d'hydrogène?

76. Quel volume d'éthylène faut-il brûler pour former 1,8 g d'eau?

77. Quelle masse de bichlorure d'éthylène peut se former dans l'éprouvette de la figure 111, dont le volume est 200 cm³?

78. Quelle masse de glycol peut-on obtenir en partant de 20 m³ d'éthylène?

79. Un mélange de 50 cm³ de méthane, 50 cm³ d'éthylène et 120 cm³ d'hydrogène passe lentement, à une température inférieure à 200°, sur du nickel en poudre maintenu dans un four. Quelle est la composition du mélange à la sortie du four?

80. Un mélange de méthane et d'éthylène est introduit dans un eudiomètre avec 80 cm³ d'oxygène. Après passage de l'étincelle et refroidissement, le volume gazeux n'est plus que 60 cm³ dont 32 sont absorbables par la potasse, le reste étant absorbé par le pyrogallol en présence de potasse.

Quelle était la composition du mélange initial?

Quel volume d'eau de brome, à 3 %, faudrait-il agiter avec ce mélange pour en éliminer l'éthylène?

Quelle masse du composé bromé formerait-t-on?

81. Quel volume d'éthylène peut-on préparer en partant de 23 g d'alcool éthylique?

82. Quel volume d'air faudrait-il pour la combustion complète de 1 kg d'isoprène?

83. Une usine reçoit 1 tonne de propène et le transforme en alcool isopropylique par une réaction analogue à la transformation de l'éthylène en alcool éthylique. Sachant que l'alcool isopropylique possède une formule à 2 groupements méthyle, expliquer le schéma de la transformation; donner la formule développée et la masse de cet alcool.

PROBLÈMES

11. On mélange 10 g d'alcool absolu avec un excès d'acide sulfurique concentré et on chauffe légèrement ce mélange tant qu'il se dégage un gaz. Ce gaz est reçu dans une cloche, sur la cuve à eau; le volume de la cloche est tel que le gaz en occupe à peu près la moitié. D'autre part, on chauffe 8 g de bioxyde de manganèse pur avec de l'acide chlorhydrique en excès, et tout le gaz qui se dégage est introduit dans la cloche où se trouve le premier gaz.

On demande la nature et, à 1 dl près, le volume du gaz qui reste dans la cloche, la réaction terminée. On suppose toutes les réactions effectuées avec un rendement parfait, et le volume du gaz mesuré à 0°, sous la pression de 76 cm. (*Besançon.*)

* **12.** On dispose d'un mélange gazeux G formé d'hydrogène et d'éthylène, dans la proportion de x g d'éthylène pour 1 g d'hydrogène. Pour déterminer x, on a fait trois mesures et l'on estime que, pour chacune d'elles, la valeur obtenue de x comporte une incertitude de 1 %.

1° On a trouvé que la masse de 1 l du gaz G à 0° sous la pression atmosphérique normale est 167 mg.

2° On a trouvé que pour brûler complètement 3 l du gaz G il faut 2 l d'oxygène.

3° On a brûlé une certaine quantité du gaz G et l'on a trouvé que, pour 1 g d'anhydride carbonique, il s'est formé 3 256 mg d'eau.

Calculer les trois valeurs approchées de x fournies par ces opérations et adopter une valeur d'expression numérique très simple compatible avec les données.

Le gaz G alimente un moteur dont la puissance est 20 kW. La consommation est de 3 600 g du gaz G par heure. Calculer le rendement du moteur, en admettant que, dans les conditions de l'emploi, il se dégage un million de calories-grammes quand 60 g d'éthylène sont brûlés ou encore quand 35 g d'hydrogène sont brûlés. (*Strasbourg.*)

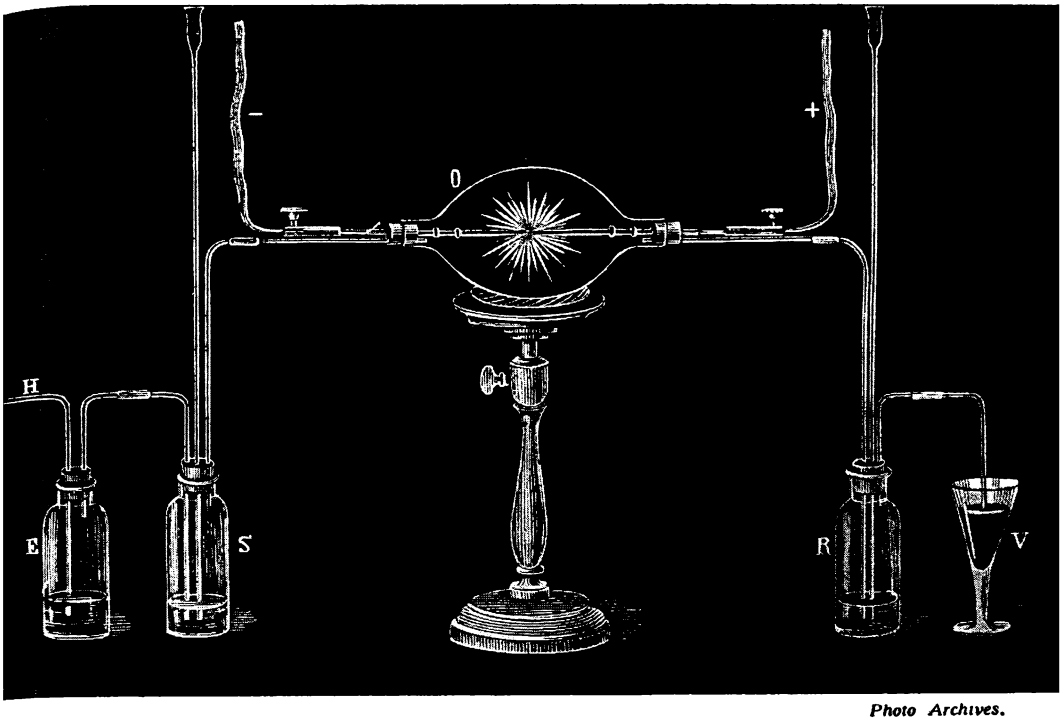


Photo Archives.

FIG. 115. — *Figure extraite d'un mémoire de Berthelot : la synthèse de l'acétylène dans l'œuf électrique* (§ 111).

« L'acétylène ainsi formé par la synthèse directe de ses éléments n'est pas un être isolé, mais un point de départ. En effet, j'ai dit comment il pouvait aisément se changer en gaz oléfiant (éthylène) par une simple addition d'hydrogène. Avec le gaz oléfiant, on forme l'alcool et on entre ainsi dans cette chaîne de composés dont l'ensemble constitue la Chimie Organique. A toutes ces synthèses et formations progressives, celle de l'acétylène donne désormais pour premier fondement une synthèse directe ».

(BERTHELOT).

CHAPITRE X

ACÉTYLÈNE C_2H_2

L'acétylène fut entrevu, dès 1836, par DAVY (1), et étudié à partir de 1860 par BERTHELOT.

104. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

1. CONSTANTES PHYSIQUES. — L'acétylène, dont le nom fixé par la nomenclature actuelle est *éthyne*, est un gaz *incolore*, *transparent*, à odeur *éthérée* quand il est pur ou

(1) DAVY; v. notice biographique.

alliacée pour le gaz ordinaire. Sa densité, déduite de la masse moléculaire, est $d \simeq \frac{26}{29} \simeq 0{,}9$. C'est un gaz *peu soluble dans l'eau* : 1 l environ par litre d'eau, à 0 °C. Son véritable solvant est l'*acétone* qui en dissout, par litre, environ 25 l sous une atmosphère et près de 300 l sous 20 atmosphères, aux températures ordinaires.

L'acétylène est *facile à liquéfier*. Sa température critique est en effet + 35 °C et à 0° il suffit de la comprimer à 26 kgf/cm² pour l'obtenir liquide. Au début de sa production industrielle, on avait cru pouvoir conserver et transporter l'acétylène *liquide;* malheureusement, sous cet état, il est ***très instable*** et, sous des influences minimes, se décompose par une très violente et très dangereuse réaction explosive. Le danger est tel qu'il a fallu renoncer à utiliser l'acétylène liquide. Pour le stockage et la distribution, on utilise des bouteilles d'acier où il est dissous dans l'acétone qui imprègne une matière poreuse de remplissage, sous une pression qui ne dépasse pas 15 kgf/cm² (bouteilles pour la soudure autogène).

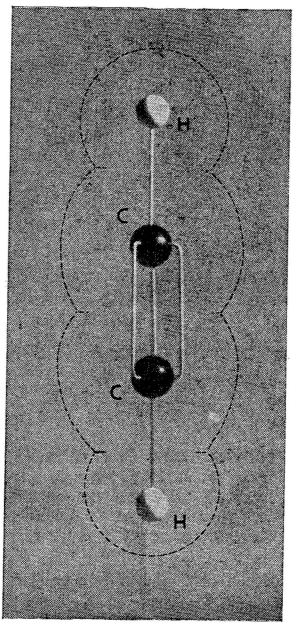


Photo Hatier.

FIG. 116. — *Image de la molécule d'acétylène.*

Par refroidissement à — 85 °C sous la pression atmosphérique, l'acétylène se *solidifie*, sans passer par l'état liquide; c'est alors une sorte de neige blanche, élastique, légère, de densité voisine de 0,5. Il serait, sous cette forme, nettement plus stable qu'à l'état liquide.

2. *STRUCTURE ET STABILITÉ.*

L'aanlyse organique donne comme formule possible $(CH)_n$ et la densité du gaz fixe : $n = 2$; la formule moléculaire est donc :

$$C_2H_2.$$

L'ensemble des propriétés chimiques et l'étude physique de la molécule ont conduit à adopter pour la représenter le schéma de la figure 116. Les deux atomes de carbone sont unis par une *triple liaison*, comprenant, en réalité :

une liaison classique de *covalence*,

deux liaisons *moins solides*, d'un type légèrement différent. Les deux atomes d'hydrogène sont situés sur la droite qui joint les centres des atomes de carbone; la *molécule est donc linéaire* (1).

(1) Dans l'acétylène, chacun des atomes de carbone exerce son affinité principale suivant *deux directions confondues, avec orientations opposées.* On dit que le carbone est *trétravalent* et *digonal.*

Dans l'écriture habituelle de la formule développée on adopte

Ce modèle moléculaire se signale par une propriété remarquable : la triple liaison est *très fragile* et la décomposition peut avoir lieu spontanément, surtout avec l'acétylène comprimé. Elle s'écrit :

$$C_2H_2 \longrightarrow \underset{\downarrow}{2C} + \overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{H_2}} + 60\ \text{kcal.}$$

Fortement *exothermique*, cette destruction, déjà signalée, fait de l'acétylène un composé ***très instable.***

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

105. ACTION DE L'OXYGÈNE.

1. COMBUSTION INCOMPLÈTE DANS L'AIR.

a) Enflammons une éprouvette d'acétylène (fig. 117). Le gaz brûle avec une flamme jaune et un abondant nuage de fumée noire; la combustion est *très incomplète*, comme il

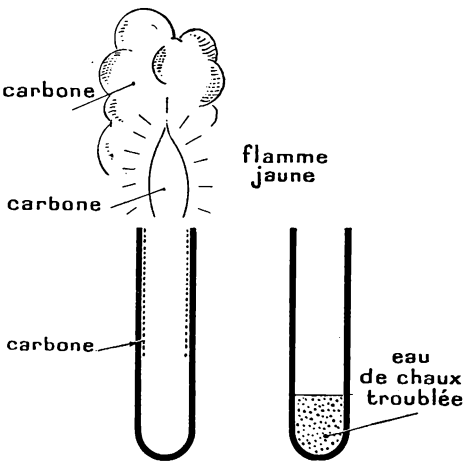


FIG. 117. — *La combustion simple de l'acétylène dans l'air est incomplète.*

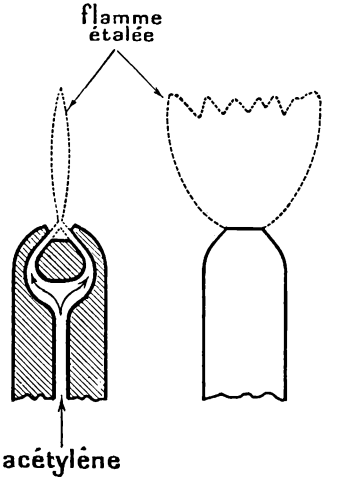


FIG. 118. — *Flamme étalée d'une lampe à acétylène.*

arrive quand on allume un chalumeau pour la soudure oxy-acétylénique, non encore réglé. Il se forme du gaz carbonique car l'eau de chaux, versée dans l'éprouvette, après la combustion, se trouble.

b) En augmentant la surface de la flamme, pour favoriser le contact avec l'oxygène de l'air, on peut supprimer la formation de fumée; c'est ce qu'on réalise avec des becs spéciaux (fig. 118) dans lesquels deux jets gazeux s'affrontent et s'étalent en éventail. La combustion est, encore ici, incomplète mais la flamme devient alors *très éclairante*, le carbone non brûlé étant porté « au blanc » grâce à la chaleur libérée par les portions qui brûlent. L'éclairage à l'acétylène, qui a connu un moment le succès, est réservé actuellement à des usages très particuliers, peu nombreux, par lampes individuelles.

2. *COMBUSTION COMPLÈTE.*

Si l'oxygène est assez abondant la combustion est complète; elle s'écrit :

$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 312\,\text{kcal.}$$

et appelle quelques remarques :

1) Quand on prépare le mélange suivant ces proportions, il détone, au contact d'une flamme, avec une rare violence, qui a fait surnommer l'acétylène : « *le tigre des gaz* ». L'expérience est dangereuse.

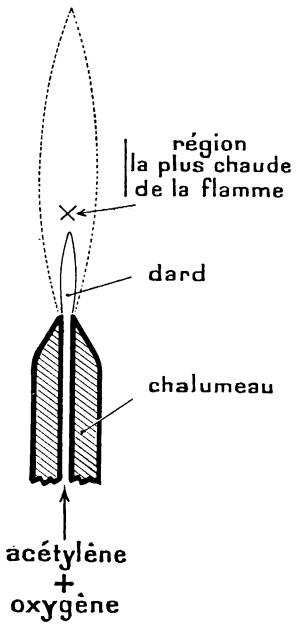


FIG. 119. — *Flamme du chalumeau oxy-acétylénique.*

Cependant, en amenant régulièrement l'acétylène mélangé à l'oxygène, en proportions convenables, à l'orifice d'un chalumeau, on peut l'enflammer et réaliser la *combustion complète sans explosion*; il faut environ 50 % d'oxygène dans le mélange, le reste étant demandé à l'air qui entoure la flamme. — A l'extrémité du dard d'un *chalumeau* bien réglé (fig. 119), on obtient une température parfois supérieure à 3 000°, qui permet la soudure autogène de pièces de fer. Si on opère avec un excès d'oxygène, le fer porté à haute température brûle à son tour; le chalumeau *oxy-coupeur* peut servir à découper des tôles ou des poutres, même sous l'eau.

2) Le nombre de calories dégagées par la combustion d'une mole d'acétylène (312 kcal) est *supérieur* à la somme des quantités de chaleur dégagées par la combustion de 12×2 g de carbone (192 kcal) et par la combustion de 2 g d'hydrogène (60 kcal).

La différence :

$$q = 312 - (192 + 60) = 60\,\text{kcal}$$

provient de la chaleur libérée par la dissociation de la molécule C_2H_2 en ses éléments (§ 104). On peut donc dire qu'*une molécule d'acétylène*, à cause de sa formation endothermique, représente une *réserve d'énergie* de nature chimique.

On a songé à tirer parti de la combustion complète de l'acétylène en alimentant des moteurs avec un *mélange acétylène-air*; mais la violence des explosions n'est pas favorable à une marche régulière et provoque, en général, une usure prématurée.

106. RÉACTIONS DE DESTRUCTION.

1. CHLORE (fig. 120). — Préparons du chlore en mélangeant dans le fond d'un petit flacon à large col de l'eau de Javel et de l'acide chlorhydrique. Quand l'atmosphère du flacon a pris une nette coloration verdâtre, laissons tomber dans le liquide des fragments de carbure de calcium. Une réaction vive se produit, avec quelques détonations et des flammes qui libèrent un nuage de *carbone*.

$$C_2H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,\overrightarrow{HCl} + 2\,\underline{C}\downarrow$$

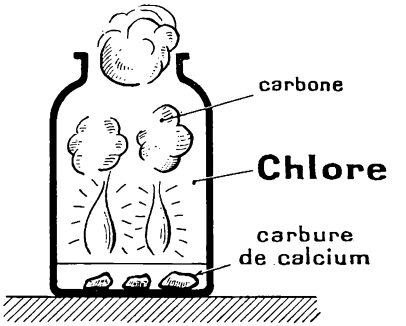


FIG. 120. — *Destruction de l'acétylène par le chlore.*

2. AZOTE. — Par action répétée d'étincelles électriques dans un mélange d'acétylène et d'azote on provoque, avec un très médiocre rendement, la réaction suivante :

$$\begin{matrix} CH \\ \equiv \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ \equiv \\ N \end{matrix} \longrightarrow 2\,HCN$$

acide cyanhydrique.

107. RÉACTIONS D'ADDITION.

1. HYDROGÈNE. — L'hydrogénation catalytique de l'acétylène, en présence de nickel, est facile; elle peut conduire à l'*éthylène* ou à l'*éthane* :

$$\begin{matrix} CH \\ \equiv \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

éthylène.

$$\begin{matrix} CH \\ \equiv \\ CH \end{matrix} + 2\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

éthane.

2. CHLORE. — On obtient également deux composés à forme symétrique (1) :

$$\begin{matrix} CH \\ \equiv \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHCl \\ \| \\ CHCl \end{matrix}$$

ou **dichlorure d'acétylène**

$$\begin{matrix} CH \\ \equiv \\ CH \end{matrix} + 2\begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix}$$

ou **tétrachlorure d'acétylène.**

(1) On opère avec précautions, en présence de composés chlorés catalyseurs tels que le *chlorure de soufre* S_2Cl_2.

Ce dernier corps est un liquide, bouillant à + 146 °C, ininflammable, excellent dissolvant industriel. C'est un composé saturé qui peut donner, par substitution, l'*hexachloroéthane* $CCl_3 — CCl_3$, solide fondant à + 187 °C.

3. ACIDES. — Les acides donnent lieu à des additions par lesquelles l' « *hydrogène acide* » se fixe sur un atome de carbone, le reste de l'acide sur l'autre atome de carbone de l'acétylène :

a) **avec l'acide chlorhydrique gazeux,** par passage du mélange sur un catalyseur, le chlorure mercurique ou un charbon actif :

$$HC \equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2 = CH — Cl$$

chlorure de vinyle (§ 96). gaz; temp. d'ébullition : — 18° C donne, par polymérisation le *chlorure de polyvinyle :* $[... CH_2 — CHCl — ...]_n$ employé comme matière plastique

b) **avec l'acide acétique HCO_2CH_3,** par contact en présence de sulfate mercurique, catalyseur, vers + 35 °C

$$HC \equiv CH + HCO_2CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH — CO_2CH_3$$

acétate de vinyle; son polymère, l'*acétate de polyvinyle :*

$$\left[.... — CH_2 — \underset{\displaystyle CO_2CH_3}{\underset{|}{CH}} — .... \right]_{n'}$$

donne des *résines* très appréciées dans l'industrie (films, vernis...).

c) **avec l'acide cyanhydrique HCN,** et le chlorure cuivreux comme catalyseur :

$$H — C \equiv C — H + H\,CN \longrightarrow CH_2 = CH — CN.$$

cyanure de vinyle, encore appelé *nitrile acrylique*; uni au butanedième, par une polymérisation particulière, il donne une variété de caoutchouc de synthèse (*Buna N* ou *Perbunan*).

On remarque, dans les réactions *a*) *b*) *c*) la formation du ***radical vinyl***

$$\boxed{CH_2 = CH —}\ ....,$$

qui, par sa double liaison éthylénique, se prête aisément à de nombreuses et importantes polymérisations.

4. EAU. — Dans certaines conditions, l'acétylène subit une *hydratation* particulière.

Expérience : Un courant d'acétylène, purifié en traversant une solution de sulfate de cuivre, est e··· dans une solution de sulfate mercurique, maintenue à une tem-

pérature voisine de 70-80° (fig. 121). Il se produit un lent dégagement gazeux que l'on conduit dans un verre contenant une solution de *fuschine* décolorée par le gaz sulfureux (réactif de Schiff). La coloration rose violacée que prend ce réactif indique la formation du composé de formule.

CH_3CHO

appelé **éthanal** (ou *aldéhyde acétique*, ou *acétaldéhyde*); c'est le résultat de la fixation d'une molécule d'eau sur une molécule d'acétylène, réaction catalysée par le sulfate mercurique. L'éthanal, dont le point d'ébullition est + 21° C, distille lors de sa formation :

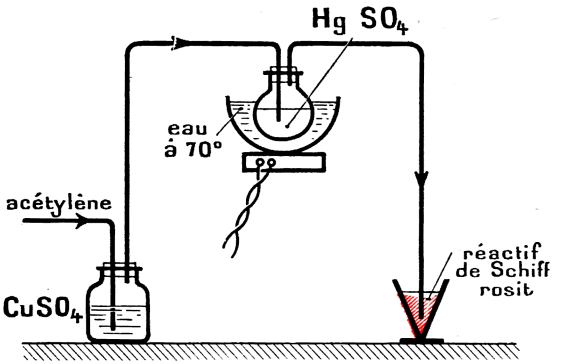


FIG. 121. — *Hydratation de l'acétylène.*

$$C{\equiv}C{-}H + H{-}OH \xrightarrow{\text{catalyseur } HgSO_4} CH_3{-}CHO$$

éthanal.

L'éthanal, corps important que nous étudierons au chapitre XII, est aujourd'hui préparé par l'industrie suivant cette synthèse.

108. DÉRIVÉS SUBSTITUÉS : ACÉTYLURES.

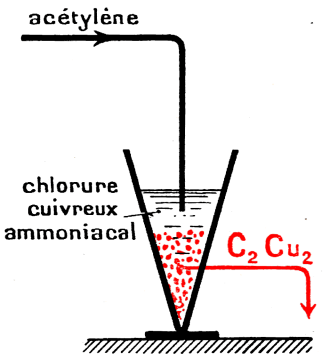


FIG. 122.

a) Comme l'éthylène, et à l'opposé du méthane, l'acétylène ne donne pas avec le chlore et les halogènes de réactions de substitutions directes. Les composés du type C_2HCl, C_2Cl_2 sont connus, mais préparés par voie indirecte.

b) Acétylures métalliques. — Les deux atomes d'hydrogène de la molécule C_2H_2 sont aisément remplaçables par des atomes métalliques de nature très variée. Ainsi :

Acétylure cuivreux. *Expérience* (fig. 122). Envoyons un courant d'acétylène dans une solution de chlorure cuivreux ammoniacal (1); il se forme un précipité rouge vif, très caractéristique : l'*acétylure cuivreux* C_2Cu_2.

(1) Pour obtenir le **chlorure cuivreux** (*Cours de Première*), on peut faire agir pendant un moment, à chaud, l'*acide chlorhydrique* sur le *cuivre*, en présence de quelques gouttes d'*acide nitrique*. Quand on verse ensuite dans l'eau le liquide noir obtenu on précipite le *chlorure cuivreux CuCl*, poudre blanche. Après lavage, décantation, élimination de l'eau de lavage, on verse sur le chlorure cuivreux un peu d'*ammoniaque* qui le dissout en donnant une liqueur, colorée en bleu par des traces d'ions cuivriques, dans laquelle l'ion cuivreux Cu^+ se trouve *solubilisé* sous forme d'*ion complexe*.

La réaction, très sensible et spécifique, sert à déceler des traces d'acétylène : le chlorure cuivreux ammoniacal est le réactif de l'acétylène. Schématiquement on peut écrire

$$\begin{matrix}C-H\\ \vdots\\ C-H\end{matrix} + 2([CuNH_3]^+ + Cl^-) \longrightarrow \underset{\substack{\text{chlorure}\\ \text{d'ammonium}}}{2(NH_4^+ + Cl^-)} + \underset{\substack{\text{acétylure}\\ \text{cuivreux.}\\ \downarrow}}{\begin{matrix}C-Cu\\ \vdots\\ C-Cu\end{matrix}}$$

Acétylure d'argent (fig. 123). — Préparons du nitrate d'argent ammoniacal. Pour cela, dans une solution de nitrate d'argent versons goutte à goutte une solution d'ammoniaque. Dès la première goutte apparaît un « louche » brun d'*hydroxyde d'argent* AgOH, qui se redissout aussitôt soit par agitation, soit par addition de quelques gouttes supplémentaires d'ammoniaque. Jetons le liquide incolore obtenu (nitrate d'argent ammoniacal) dans une éprouvette remplie d'acétylène; il se forme un précipité lourd, de couleur jaune sale, l'**acétylure d'argent C_2Ag_2.**

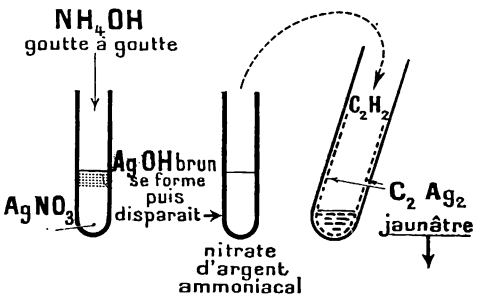


FIG. 123.

$$\begin{matrix}C-H\\ \vdots\\ C-H\end{matrix} + 2([AgNH_3^+ + NO_3^-]) \longrightarrow \underset{\substack{\text{nitrate}\\ \text{d'ammonium}}}{2(NH_4^+ + NO_3^-)} + \underset{\substack{\text{acétylure}\\ \text{d'argent.}\\ \downarrow}}{\begin{matrix}C-Ag\\ \vdots\\ C-Ag\end{matrix}}$$

Acétylures de sodium. — On les obtient soit en faisant passer de l'acétylène bien sec sur du sodium métallique, vers 200°, soit, plus aisément, par action de l'acétylène sur le sodium en solution dans l'ammoniac ou sur l'amidure de sodium $NaNH_2$. On leur attribue les formules

$$\begin{matrix}C-H\\ \vdots\\ C-Na\end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix}C-Na\\ \vdots\\ C-Na\end{matrix}$$

Acétylure de calcium. — L'acétylure de calcium, appelé aussi *carbure de calcium* se prépare au four électrique comme nous le verrons bientôt (§ 111). Sa formule est :

C_2Ca, ou, en développant

On a pu ainsi obtenir de très nombreux acétylures métalliques. Tous sont *instables :* quelques-uns sont détruits spontanément par le choc (C_2Ag_2, C_2Cu_2). D'autres, en présence d'eau, à froid, libèrent l'acétylène (C_2Ca). Enfin les acides les décomposent aisément avec formation d'acétylène.

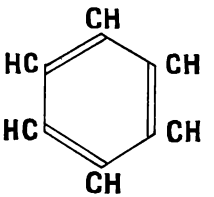
Les substitutions relativement faciles des atomes d'hydrogène de la molécule d'acétylène par les métaux, avec conservation de la structure à triple liaison, les propriétés des acétylures (action de l'eau, des acides) suggèrent de comparer l'acétylène à un acide faible dont les acétylures seraient les sels. C'est là *une hypothèse sans fondement*, car les solutions d'acétylène dans l'eau ne montrent *aucun caractère d'ionisation*, et, de plus, *n'agissent pas sur les bases.*

109. POLYMÉRISATION. — La triple liaison acétylénique permet de supposer l'éventualité de condensations moléculaires ou de polymérisations. Effectivement plusieurs réactions de ce genre sont possibles, suivant les conditions expérimentales. Retenons les deux types essentiels.

POLYMÉRISATION CYCLIQUE. — En maintenant de l'acétylène vers 500 °C dans une cloche courbe, BERTHELOT obtint, en 1866, plusieurs produits de condensation dont le plus important est le **benzène : C_6H_6**, liquide, bouillant à 80 °C.

$$3\,C_2H_2 \longrightarrow \underset{\text{benzène.}}{C_6H_6}$$

La molécule de ce carbure d'hydrogène présente la structure d'une chaîne hexagonale fermée symétrique, que nous écrirons provisoirement



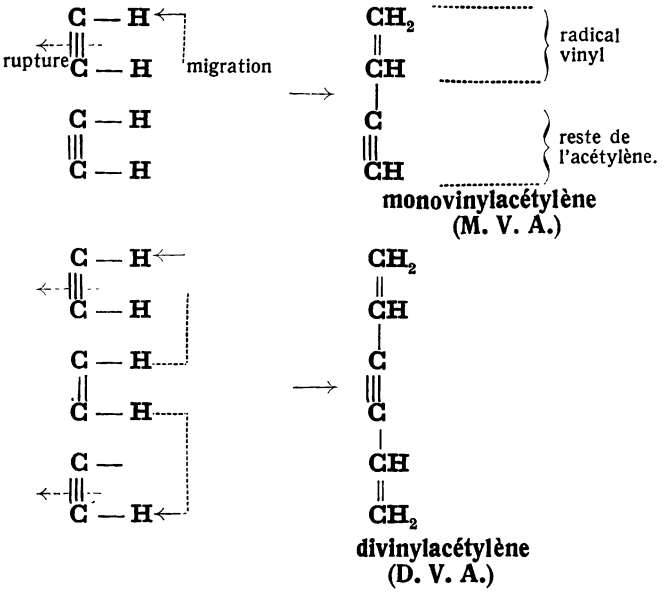
Le benzène est un composé très important :

a) *théoriquement*, car il est le fondement, en Chimie Organique, de la série des corps *aromatiques*, ayant tous au moins un motif hexagonal régulier;

b) *pratiquement*, car c'est un *combustible* apprécié.

La réaction de polymérisation de l'acétylène en benzène n'est encore effectuée qu'au laboratoire mais on a réussi à trouver des conditions expérimentales pour lesquelles le rendement est de l'ordre de 50 %. Nous reviendrons sur cette synthèse au chapitre XIX.

POLYMÉRISATION LINÉAIRE. — Par contact de l'acétylène avec le chlorure cuivreux, à une température inférieure à 50 °C, on prépare industriellement, aujourd'hui, des polymères *à chaîne droite.* Les plus importantes réactions sont :



Ces deux produits (M. V. A. et D. V. A.) servent à leur tour à la fabrication de matières plastiques et de caoutchoucs artificiels.

Remarque. — Un produit de condensation de l'acétylène, obtenu en chauffant le gaz en présence de cuivre, fut découvert, dès 1899, par SABATIER et SENDERENS. Sa constitution reste encore mal définie. Sous le nom de **cuprène** il a été utilisé dans la fabrication du linoléum et des isolants électriques.

PRÉPARATION

110. FORMATION. — L'acétylène prend naissance en faibles quantités dans la pyrogénation ou la *combustion incomplète* de nombreuses substances organiques. On peut le mettre en évidence dans le gaz de ville, produit de la distillation de la houille : il suffit de faire traverser par ce gaz, pendant quelques minutes, une solution de chlorure cuivreux ammoniacal (fig. 124). De même, si dans une éprouvette aux parois intérieures mouillées du réactif spécifique on fait brûler des vapeurs d'éther, on voit apparaître des traînées rouges d'*acétylure cuivreux* (fig. 125).

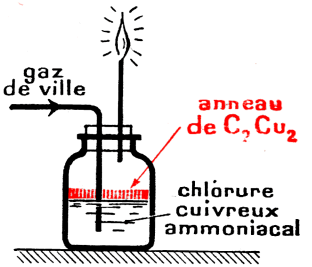


FIG. 124.

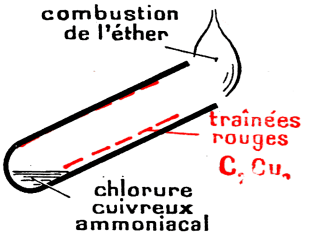


FIG. 125.

111. SYNTHÈSE TOTALE PAR BERTHELOT (1862).

Expérience. Moyennant quelques *précautions indispensables*, il est possible de réaliser la synthèse totale de l'acétylène (fig. 126).

On dispose d'un ballon à deux ouvertures par lesquelles pénètrent deux charbons C et C′ qui permettent de faire jaillir un arc électrique. L'une des ouvertures peut recevoir un courant d'hydrogène; l'autre envoie le courant gazeux dans du chlorure cuivreux ammoniacal.

Avant d'établir l'arc, on fait pénétrer dans le ballon un courant régulier d'hydrogène qui en chasse l'air. On s'assure après quelques minutes que l'appareil est *bien purgé d'air*.

Tout en maintenant le débit d'hydrogène, on amorce alors l'arc entre les charbons. Après un moment on observe un *précipité rouge* d'acétylure cuivreux. De l'acétylène s'est donc formé, à très haute température, entre le carbone des électrodes et l'hydrogène, d'après la réaction :

$$2\,C + H_2 \longrightarrow C_2H_2.$$

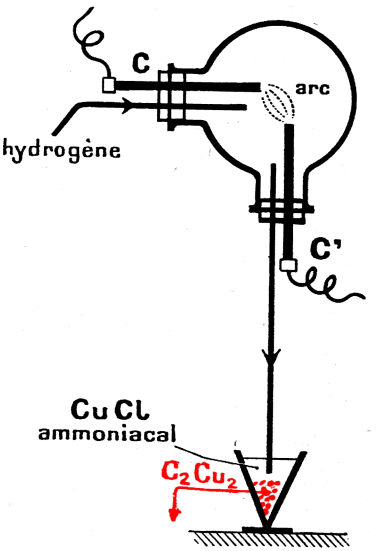


FIG. 126. — *Synthèse directe, totale, de l'acétylène.*

Cette synthèse totale fut effectuée pour la première fois, en 1862, par BERTHELOT, avec un appareillage connu sous le nom d'*œuf électrique*, que représente la figure 115.

Le rendement étant très faible, cette opération n'a aucun intérêt pratique. Elle présente par contre une mportance historique et philosophique considérable, BERTHELOT ayant montré, dès cette époque, que l'acétylène pouvait conduire, de proche en proche, à toutes les molécules fondamentales alors connues en Chimie organique. La formation directe de l'acétylène, à partir des éléments carbone et hydrogène, considérés comme *éléments minéraux*, peut être envisagée comme le premier pas dans l'enchaînement des innombrables synthèses organiques.

112. PRÉPARATION AU LABORATOIRE (fig. 127). — Elle s'opère en décomposant par l'eau, à froid, le *carbure de calcium* C_2Ca.

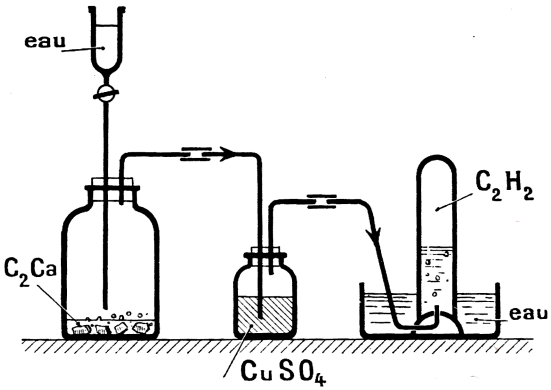


FIG. 127. — *Préparation de l'acétylène au laboratoire.*

$$C_2Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + \overbrace{C_2H_2}^{\uparrow}.$$

Le carbure de calcium industriel contient presque toujours, comme impuretés, du sulfure et du phosphure de calcium qui, par hydrolyse, dégagent un peu d'*acide sulfhydrique* H_2S et d'*hydrogène phosphoré* H_3P; aussi l'acétylène impur présente-t-il une odeur particulière. On peut retenir ces hydrures par barbotage du gaz dans un flacon laveur à sulfate de cuivre. On recueille l'acétylène sur la cuve à eau.

113. PRÉPARATION INDUSTRIELLE.

FABRICATION DU CARBURE DE CALCIUM. — Jusqu'en 1899 la préparation de l'acétylène était une réaction de laboratoire. A cette date MOISSAN (1) réussit à préparer l'acétylure (ou carbure) de calcium au four électrique.

Actuellement de très gros tonnages de carbure de calcium sont obtenus en soumettant un mélange de *chaux vive et de coke* à une température très élevée réalisée au four électrique à arc (fig. 128) entre électrodes de graphite. Il y a réduction de la chaux par le carbone et carburation du calcium :

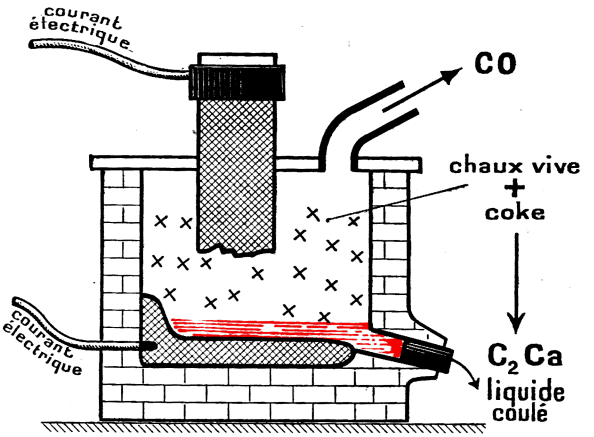


FIG. 128. — *Four industriel à carbure de calcium*

$$CaO + 3C \longrightarrow \overbrace{CO}^{\uparrow} + \underbrace{C_2Ca}_{\text{carbure de calcium.}} - 108 \text{ kcal.}$$

Les électrodes de graphite participent à la réaction; on doit les renouveler souvent. L'oxyde de carbone formé est utilisé comme combustible ou dirigé vers des ateliers de synthèses chimiques. La température moyenne dépassant 2 400 °C, le carbure de

(1) MOISSAN (v. notice biographique).

calcium se rassemble, liquide, sur la sole du four; on le coule et il se solidifie à l'extérieur. C'est un produit blanc quand il est pur, mais généralement grisâtre ou brun (pureté commerciale : 80% environ).

On note la très grande quantité de chaleur (108 kcal) absorbée par la réaction de préparation du « *carbure* ». Cette industrie, grosse consommatrice d'énergie électrique, est localisée, le plus souvent, dans les régions de houille blanche.

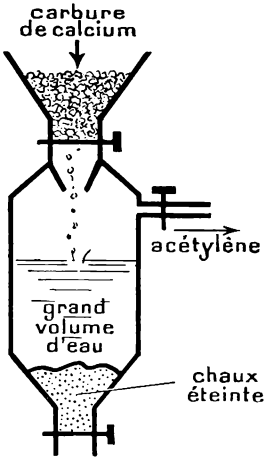


FIG. 129.

OBTENTION DE L'ACÉTYLÈNE. — L'action directe, à froid, de l'eau sur le carbure de calcium, s'effectue dans des « générateurs » de modèles très divers; l'essentiel, pour rendre le débit très régulier, est de disperser la couche de chaux éteinte qui, en se formant à leur surface, enrobe les fragments de carbure. On doit aussi éviter une trop grande élévation de température qui pourrait présenter quelque danger. La figure 129 reproduit schématiquement un type d'appareil dans lequel les morceaux de carbure tombent peu à peu dans une grande masse d'eau.

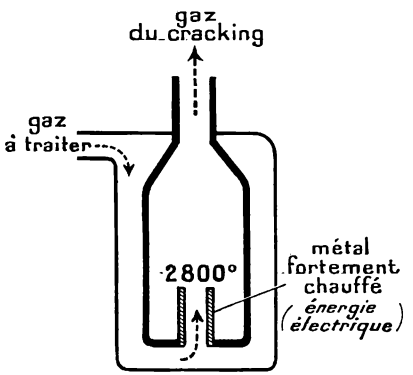


FIG. 130. — *Production de l'acétylène par cracking.*

CRACKING DU MÉTHANE. — On fait passer des hydrocarbures légers, principalement du méthane, dans un tube fortement chauffé (2 800 °C) où ils séjournent très peu de temps $\left(\frac{1}{500}\text{ à }\frac{1}{1\,000}\text{ seconde}\right)$. Il se forme du carbone, de l'hydrogène, de l'acétylène, de l'éthylène.... L'évacuation rapide des gaz produits empêche des polymérisations ultérieures; on les sépare par dissolution sélective (fig. 130).

Nous avons signalé au paragraphe 76 que la destruction thermique du méthane peut aussi donner de l'acétylène.

Les gaz naturels et ceux que fournit la chimie du pétrole constituent, à l'heure actuelle, une *source d'acétylène en plein développement.*

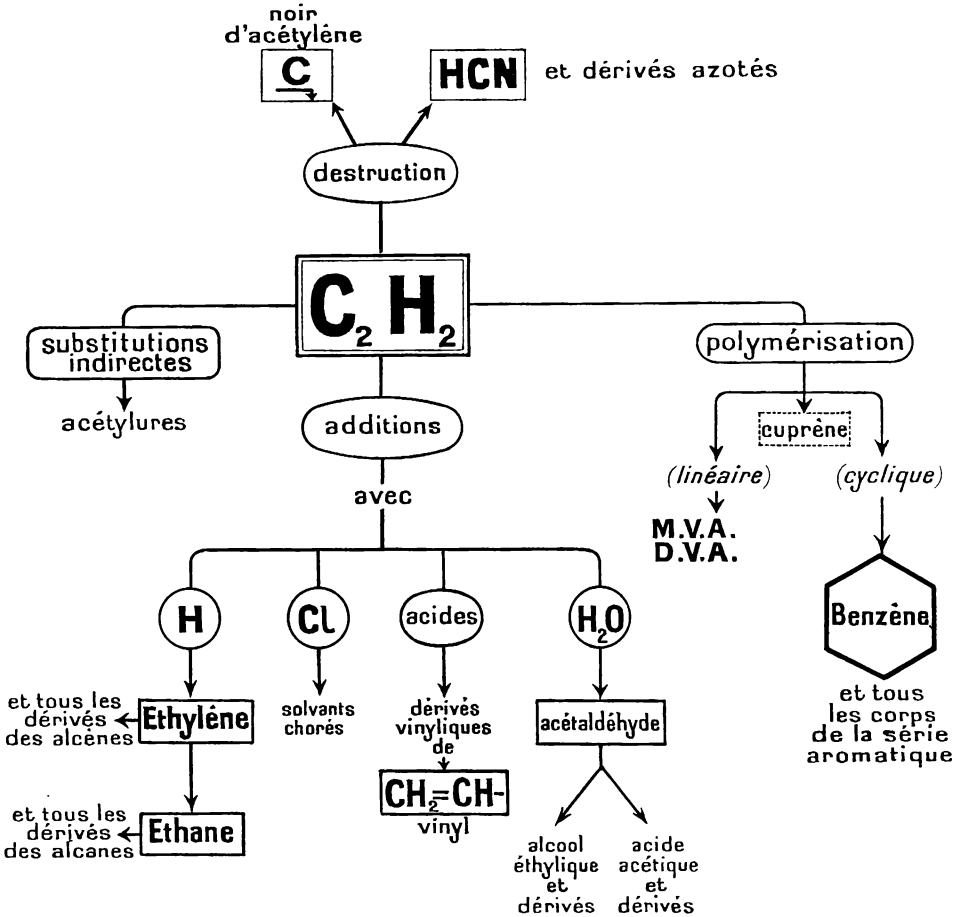
114. CONCLUSION : GRANDE IMPORTANCE DE L'ACÉTYLÈNE.

A cause de leur variété, les propriétés chimiques de l'acétylène lui assurent parmi les composés organiques une place essentielle à un double point de vue :

a) **théorique :** comme l'avait prédit BERTHELOT, l'acétylène permet de passer presque directement aux grandes fonctions de la chimie organique;

b) **pratique :** indépendamment de ses usages toujours croissants comme réservoir d'énergie pour l'obtention journalière de hautes températures, c'est en effet une matière première qu'on trouve à l'origine de très nombreuses synthèses industrielles, conduisant à des produits fabriqués précieux par leurs applications.

Le tableau suivant, « *arbre de l'acétylène* » dont on a limité les ramifications aux points essentiels, résume ces enchaînements :



La chimie de l'acétylène, longtemps bornée à la recherche d'un système d'éclairage s'est radicalement transformée en moins d'un demi-siècle. Le résumé qui précède montre que *si, pour fabriquer du carbure de calcium, on emprunte du carbone au charbon, de l'énergie au courant électrique; si, ensuite, l'hydrogène est fourni par l'eau, on dispose finalement avec la molécule d'acétylène* C_2H_2 *d'un édifice atomique remarquable* ***auquel la triple liaison confère une instabilité et une réactivité particulières;*** *c'est un* ***véritable pivot des synthèses organiques.***

ALCYNES

(CARBURES ACÉTYLÉNIQUES)

L'acétylène est le premier terme d'une série homologue de carbures : les *alcynes.*

115. FORMULE GÉNÉRALE. ISOMÉRIES.

L'acétylène porte le nom d'*éthyne.* De même qu'on passe d'un alcane à l'alcène correspondant en créant une double liaison qui élimine deux atomes d'hydrogène, de même on passe d'*un alcène à l'alcyne* de même condensation en carbone en transformant la double liaison en triple liaison, avec départ de deux atomes d'hydrogène. La formule générale des alcynes sera donc : $[\mathbf{C_nH_{2n} - 2H}]$ soit :

$$\boxed{\mathbf{C_n\ H_{2n-2}}}$$

Les formules développées comportant toujours la triple liaison il faut prévoir, comme pour les alcènes, dès que le nombre d'atomes de carbone dans une molécule est important, de nombreux isomères différant par la position occupée par la triple liaison et par l'existence de chaînes aux ramifications variables.

Toutefois, comme l'acétylène (terme initial en C_2) a ses 4 atomes alignés (molécule rectiligne) alors que l'éthylène avait ses 6 atomes dans un plan, l'isomérie *cis* et *trans* ne se rencontrera pas avec les carbures purement acétyléniques (1).

116. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES.

Les alcynes sont *gazeux* jusqu'en C_4, *liquides* de C_5 à C_{14}, *solides* ensuite, dans les conditions habituelles.

Ils sont généralement *très peu solubles dans l'eau,* mais solubles dans de nombreux solvants organiques.

Leurs caractères chimiques sont, dans l'ensemble, ceux de l'acétylène.

1. **L'oxygène** provoque leur combustion, complète s'il est en excès, incomplète s'il n'est pas assez abondant (flamme fumeuse).

2. La **destruction** par le chlore est possible.

3. De multiples **additions** sont observées avec l'hydrogène, le chlore, les acides, l'eau (dans ce dernier cas, formation générale de corps appelés : *cétones*).

4. Certains alcynes donnent lieu à des **substitutions** par **atomes métalliques;** ce sont ceux dont la formule peut s'écrire

$$\mathbf{R - C \equiv C - H^*}.$$

(1) On remarquera l'isomérie des *alcynes* et des carbures *diéthyléniques* de même condensation en carbone. Ces derniers ayant *deux* doubles liaisons, leur formule générale est C_nH_{2n-2}.

R : radical *alcoyle* : CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7-, ..., etc.

H* : atome d'hydrogène *directement lié* au carbone porteur de la triple liaison.

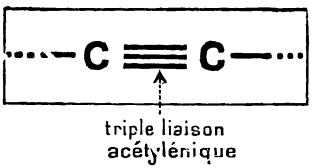
Ces carbures particuliers sont dits **acétyléniques vrais,** par opposition aux termes de formule :

$$R-C\equiv C-R'$$

appelés : **acétyléniques substitués,** qui ne se prêtent pas à des substitutions « métalliques ».

5. **Les polymérisations** sont nombreuses et souvent complexes.

Toutes ces propriétés sont facilement interprétées en tenant compte du groupement fonctionnel spécifique de la *triple liaison*



117. PRÉPARATIONS.

La préparation du premier terme (C_2H_2) étant mise à part, les alcynes peuvent être obtenus :

1° Par ***création d'une triple liaison*** dans la molécule d'un alcane. La méthode consiste à faire réagir sur la potasse en solution dans l'alcool (potasse alcoolique) un dérivé d'alcane dihalogéné sur un même atome de carbone. Exemple :

$$CH_3-\underset{\downarrow}{CH_2}-\underset{\downarrow}{CHCl_2}+2\,KOH \longrightarrow 2\,KCl+2\,H_2O+CH_3-C\equiv CH.$$

2° par ***action d'un iodure d'alcoyle sur le dérivé mono-substitué sodé d'un alcyne déjà préparé.*** Exemple :

$$CH_3-C\equiv C-Na+IC_2H_5 \longrightarrow NaI+CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3.$$

C'est une méthode de *synthèse progressive*, analogue à la méthode de Wurtz (§ 86).

118. PRINCIPAUX TERMES.

Bornons-nous à indiquer les premiers termes de la série homologue des alcynes avec leurs noms et formules semi-développées :

C_2H_2 **éthyne** (acétylène)
C_3H_4 ou $CH_3-C\equiv CH$ **propyne**
C_4H_6 ou $CH_3-C\equiv C-CH_3$ un **butyne** (isomère symétrique
C_5H_8 ou $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$ un **pentyne.**

En dehors de l'acétylène, les alcynes ne présentent pas actuellement un grand intérêt pratique.

EXERCICES

84. Quelle est la densité d'un mélange gazeux à volumes égaux d'éthylène et d'acétylène? Indiquer, pour ce mélange la masse molaire fictive (masse du volume molaire normal).

85. Quelle masse de noir de carbone obtient-on par décomposition de 100 litres d'acétylène?

86. Un mélange de méthane et d'acétylène brûlé complètement a fourni des volumes égaux de gaz carbonique et de vapeur d'eau. Peut-on en déduire la composition, en volumes, de ce mélange?

87. Un mélange d'éthylène et d'acétylène donne, par combustion complète, 150 cm³ de gaz carbonique et 100 cm³ de vapeur d'eau (ces deux volumes mesurés à + 200°C et sous la pression atmosphérique normale). Que contenait ce mélange? (Composition en masses).

88. Quelle énergie minimum, en kWh, demande la production, par synthèse, de 1 kg d'acétylène?

89. Théoriquement, une tonne de carbure de calcium nécessite pour sa production ..... kg de coke et ..... de chaux, et peut donner ..... l d'acétylène.
Compléter ce texte.

90. Que penser de cette affirmation : « Pour économiser du charbon, brûlons de l'acétylène. » Où réside la véritable « économie » du procédé?

91. Une tonne d'éthanal obtenu par synthèse nécessite comme point de départ 2 tonnes de carbure de calcium. Calculer le rendement global de cette opération industrielle.
Rép. : $\simeq 0{,}7$.

92. Ecrire les formules développées, les formules brutes et donner les noms des corps obtenus par addition du chlore sur l'acétylène.

93. Donner, en s'appuyant sur les schémas réactionnels de polymérisation des corps à double liaison vus à propos de l'éthylène, les formules développées des composés suivants :
chlorure de polyvinyle,
acétate de polyvinyle.

94. Comment peut-on obtenir le butane-diène à partir du monovinylacétylène (M. V. A.)?

95. Par addition d'acide chlorhydrique sur le M. V. A. on obtient le chloroprène, qui, par polymérisation conduit aux caoutchoucs synthétiques *néoprène* (U. S. A.) et *sovprène* (U. R. S. S.).
Ecrire la réaction qui donne le chloroprène.

96. L'acétylène fut entrevu par Davy qui l'obtenait par action de l'eau sur le carbure de potassium. Ecrire les réactions possibles.

97. Un kilogramme de « carbure » commercial libère 300 l d'acétylène. Quel est son degré de pureté?

98. Quelles formules développées peut-on attribuer à l'hydrocarbure C_4H_6? Donner les noms des isomères. A quelles familles appartiennent-ils? Que donnent-ils par hydrogénation? par oxydation complète?

99. Quel volume d'air faut-il pour la combustion complète de 5 g de pentyne?

PROBLÈMES

13. Un certain volume d'un carbure d'hydrogène gazeux est introduit dans un eudiomètre avec 100 cm³ d'oxygène. Après l'étincelle et le refroidissement, il reste 50 cm³ d'un gaz absorbable par le pyrogallol et la potasse et 40 cm³ de gaz carbonique.
1° Quelle est la composition centésimale du carbure d'hydrogène?
2° Quelle est sa formule, sachant qu'il est moins dense que l'air?
3° Comment, à partir de ce corps, peut-on obtenir, par synthèse :
a) l'éthane?
b) le benzène?
c) le propane?
d) le chlorure de propyle (Radical propyle : $CH_3 — CH_2 — CH_2 —$)?
e) le sulfate d'éthyle?
On écrira les réactions et on indiquera sommairement comment elles pourraient s'effectuer.

14. On fait agir sur du carbure de calcium pur un excès d'eau; le gaz recueilli occupe un volume de 6 l dans les conditions normales de température et de pression.
On demande :
1° quel est le poids de carbure de calcium utilisé;
2° quel est le poids maximum de chlore que peut fixer, par addition, le gaz recueilli;
3° quel est le poids et le volume (mesuré dans les conditions normales de température et de pression) d'oxygène nécessaires pour brûler complètement le gaz recueilli;

4° quel est le volume d'une solution normale d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser exactement le résidu solide du traitement du carbure de calcium par l'eau?

On donne Ca = 40, C = 12, Cl = 35,5, O = 16, H = 1.

(*Besançon M. E.*)

15. On traite par l'eau 3,2 g de carbure de calcium supposé chimiquement pur.

1° Quel est le volume d'acétylène obtenu, mesuré à 0° et 760 mm de mercure et la quantité d'eau nécessaire à la réaction?

2° Quels sont les volumes d'hydrogène nécessaires pour transformer l'acétylène en éthylène et en éthane?

3° Quel sera le volume d'air nécessaire pour la combustion de l'éthane engendré, en admettant que l'air renferme $\frac{1}{5}$ de son volume d'oxygène? Quels seront le volume de gaz carbonique et le poids d'eau provenant de cette combustion? (*Montpellier. S. E.*)

16. 1° Quel volume d'acétylène mesuré dans les conditions normales (à 0° et sous la pression de 760 mm de mercure) peut-on préparer à partir de 20 kg de carbure de calcium pur?

Quel est le volume de solution d'acide chlorhydrique, à la concentration de 8 molécules par litre, nécessaire pour neutraliser la base formée dans la réaction?

2° En traitant par un excès d'eau 20 kg de carbure de calcium industriel, on a recueilli 7,38 m^3 de gaz mesurés dans un gazomètre dont l'eau est déjà saturée d'acétylène. Le gaz contenu dans le gazomètre est à la température de 20° et sous la pression de 750 mm de mercure. La tension maximum de la vapeur d'eau à 20° est 17,5 mm de mercure. Quelle est la masse de carbure de calcium pur contenue dans 100 g de produit industriel?

3° On a utilisé un certain volume d'acétylène pour fabriquer de l'acide acétique. Indiquer le principe de la méthode. Ecrire les réactions. On a obtenu 10 kg d'acide acétique. Le rendement de l'opération étant de 70 %, quel est le volume d'acétylène employé (mesuré dans les conditions normales)?

On prendra comme masses atomiques : O = 16, H = 1, C = 12, Ca = 40.

Coefficient de dilatation des gaz : $\alpha = \frac{1}{273}$.

(*Madagascar. M. E.*)

17. 1° Quels carbures métalliques faut-il traiter par l'eau pour obtenir *a*) de l'acétylène; *b*) du méthane? Ecrire les équations de réactions.

2° Un mélange de ces deux carbures métalliques, traité par l'eau, fournit un mélange gazeux dont la densité *par rapport à l'azote* est égale à $\frac{3}{4}$. Quelle est la composition (rapport du nombre des molécules-grammes) du mélange de carbures métalliques? Quelle est la composition du mélange gazeux?

3° 100 cm^3 de ce mélange gazeux sont chauffés légèrement, en présence de nickel réduit, avec une quantité d'hydrogène juste suffisante pour que le mélange gazeux obtenu ne puisse plus donner de réaction d'addition. Expliquer ce qui s'est produit. Quel volume d'hydrogène a-t-il fallu employer? De quoi est formé le nouveau mélange gazeux? Quel est son volume en centimètres cubes et combien de centimètres cubes de chaque constituant renferme-t-il? Quel volume de gaz carbonique peut donner sa combustion complète et quel volume d'air faut-il employer pour cela?

H = 1; C = 12; N = 14. Composition de l'air : $O_2 + 4\ N_2$. Tous les volumes gazeux sont pris dans les conditions normales.

LECTURE

DEUX GRANDS CHIMISTES ORGANICIENS

Parmi tant de savants français qui ont contribué au développement de la Chimie organique, après les *Dumas, Chevreul, Berthelot, Wurtz, Friedel, Le Bel, Raoult,* deux hommes, presque nos contemporains, ont donné à la synthèse, au seuil du XX^{e} siècle, une puissance créatrice exceptionnelle. Ce sont

Paul Sabatier
Victor Grignard.

SABATIER ET L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

Sabatier était né, le 5 novembre 1854, à Carcassonne. Entré à vingt ans à l'École Normale Supérieure, il commençait, trois ans plus tard, le plus bel apprentissage : celui de chimiste dans le laboratoire de *Marcelin Berthelot*, au Collège de France. En 1884, la Faculté des Sciences de Toulouse le recevait comme professeur. Il devait y poursuivre inlassablement ses travaux durant 35 ans.

A partir de 1897, *Sabatier* se consacre à la chimie organique et lui ouvre une voie nouvelle par la méthode générale ***d'hydrogénation catalytique en présence de nickel réduit,*** en collaboration avec l'abbé *Senderens* (1856-1936) puis avec *Mailhe*.

Voici, en 1897 l'hydrogénation de l'éthylène :

Synthèse de l'éthane. — *« Si l'on dirige un mélange de volumes égaux d'éthylène et d'hydrogène sur du nickel récemment réduit et très légèrement chauffé (30° à 45° suffisent), on constate une élévation notable de température due à la formation d'éthane. Cette production se poursuit très longtemps sans qu'il soit nécessaire de chauffer.*

Pour préparer par ce procédé de l'éthane pur, il suffit de faire arriver sur une colonne un peu longue de nickel réduit, maintenu au-dessous de 150°, de l'hydrogène mêlé avec un excès d'éthylène : le gaz, après avoir traversé un flacon à brome, puis des laveurs à potasse, est constitué par de l'éthane sensiblement pur. Avec quelques grammes de nickel, l'opération peut être poursuivie pendant plusieurs heures. On retrouve le nickel à peu près inaltéré : il est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique, quoique un peu carburé. »

SABATIER et SENDERENS
(Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. 1897, p. 1358.)

... puis, celle de l'acétylène, en 1899 :

... *« On savait déjà, d'apres MM. Moissan et Moureu, que l'acétylène réagit dès la température ordinaire sur le nickel, le cobalt et le fer réduits, comme sur le noir de platine : il y a incandescence et le gaz se détruit presque totalement, en charbon noir volumineux, hydrogène et vapeurs condensables riches en benzine, l'acétylène demeurant inaltére si l'incandescence n'a pas lieu.*

Guidés par ces analogies, nous avons pensé que, de même que pour l'éthylène, le nickel pourrait servir à réaliser facilement l'hydrogénation de l'acétylène : en effet, nous avons trouvé que cette réaction se produit immédiatement à partir des corps froids.

Dans un tube placé sur une grille, on dispose une mince traînée d'oxyde de nickel : on réduit vers 300°, puis on laisse refroidir dans l'hydrogène pur et sec.

L'acétylène produit par un générateur, et convenablement purifié et desséché, peut à volonté, grâce à un dispositif expérimental que nous avons déjà décrit, être recueilli directement sur l'eau où l'on peut l'essayer et mesurer sa vitesse, ou bien être mélangé à l'hydrogène pour agir sur le nickel, quand un essai a montré qu'il est absolument privé d'air.

Si, le nickel étant froid, l'hydrogène étant maintenu à une vitesse invariable et connue, on introduit une très faible proportion d'acétylène, on observe aussitôt que les premières portions du métal s'échauffent notablement : le gaz qui sort ne contient plus d'acétylène et rappelle, par son odeur, les essences de pétrole.

. . . . . .

La réaction dominante était visiblement :

$$6H + C_2H_2 = C_2H_6 + H_2.$$

. . . . . .

En s'approchant davantage de la proportion exacte de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'acétylène, on arrive à ralentir encore le courant du gaz formé....

. . . . . .

Le gaz recueilli contenait, pour 100 volumes :

Acétylène : 5,3
Éthylène : 15,0
Éthane : 79,1.

. . . . . .

Le nickel ne paraît pas modifié par la réaction et peut servir très longtemps à la continuer. Pourtant son poids augmente un peu, par fixation d'une certaine dose de carbone : .... »

SABATIER et SENDERENS
(Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. 1899, tome I, p. 1173.)

Dès lors, la méthode s'installe, s'amplifie et se précise. D'autres métaux catalyseurs à l'état divisé sont essayés : cobalt, fer, cuivre, platine. Le nickel, fraîchement préparé par réduction, à partir de son oxyde, dans un courant d'hydrogène (nickel réduit) reste pourtant le meilleur auxiliaire et bientôt l'industrie commence à exploiter l'hydrogénation selon *Sabatier* et *Senderens*.

Tous les carbures non saturés sont successivement hydrogénés : éthyléniques, acétyléniques, benzéniques et aromatiques en général; puis le procédé s'étend aux fonctions oxygénées : à leur tour les cétones subissent la transformation en alcools secondaires :

« Notre méthode d'hydrogénation directe réalise la transformation SANS AUCUNE RÉACTION ACCESSOIRE, et, comme beaucoup de cétones peuvent être préparées aisément, il en résulte la facilité de production des alcools correspondants.

ACETONE (OU PROPANONE). — L'acétone, qui bout à 56°, s'hydrogène facilement en présence du nickel à 115°-125°, et fournit l'alcool isopropylique qui bout à 84° sans aucune formation de pinacone. Le liquide recueilli est constitué par cet alcool avec une petite proportion d'acétone facile à séparer par rectification.

Ce n'est qu'au-dessus de 190°-200° que les dislocations moléculaires commencent à avoir lieu. L'acétone ordinaire étant produite en grande quantité par l'industrie chimique, NOTRE PROCÉDÉ PERMETTRA DE FOURNIR L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE A TRÈS BAS PRIX. » (1905.)

Le plein développement de la méthode catalytique trouve sa place entre 1900 et 1910. Plus tard elle sert de point d'appui à des procédés plus modernes qui, modifiant les conditions expérimentales, permettent de meilleurs rendements : emploi du palladium de *Paal* (1905), du platine de *Willstätter* (1908), des hautes pressions et hautes températures par *Ipatief* (1905-1913), du nickel spécial de *Raney* (1930), des réactions en phases liquides ou en émulsions. Ce sont là, certes, d'importants perfectionnements. Il n'en reste pas moins que la méthode de *Sabatier* a conduit, directement ou indirectement, en saturant d'hydrogène les doubles ou triples liaisons ou, par extension, en introduisant de l'hydrogène dans les molécules,

des alcènes et alcynes, aux alcanes (95-107)
des carbures benzéniques, aux cyclanes (195)
des aldéhydes et cétones, aux alcools correspondants (132)
des nitriles, aux amines
des dérivés nitrés, aux amines (212).

On lui doit la synthèse du méthanol, la transformation des huiles en graisses, le cracking hydrogénant qui transforme les pétroles lourds en produits légers, gazeux, saturés, la conversion des charbons, des goudrons de houille ou de pétrole en carburants légers.

GRIGNARD ET LES ORGANO-MAGNÉSIENS

Grignard naquit à Cherbourg en 1871. Après de brillantes études secondaires au collège de cette ville, il prépare, en 1891, une licence de mathématiques, à Lyon. Un échec — cet esprit précis fut-il trahi par la plus précise des sciences? — le tourne, par nécessité matérielle, vers la Chimie, qu'il aborde toutefois avec un enthousiasme mesuré. Cependant, au contact de deux maîtres éminents, *Barbier* et *Bouveault*, une transformation se produit et le jeune homme, conquis désormais par les méthodes de la recherche et l'atmosphère si prenante des laboratoires, se sent enfin pénétré par l'attrait d'un domaine qu'il avait jusque-là méconnu.

A trente ans il se révèle au monde scientifique par une découverte remarquable, celle des ***composés organomagnésiens mixtes.*** Grignard devait enseigner la Chimie organique, principalement à Lyon, pendant 33 ans. Sa mort survint en 1935.

Les *organo-magnésiens mixtes* découverts en 1900, s'obtiennent en faisant agir un ester halogéné d'un alcool sur du magnésium en copeaux, dispersé dans l'éther anhydre. Voici la description d'une de ces expériences, par *Grignard* en 1901 :

« Supposons, par exemple, que nous voulions faire réagir l'iodure de méthyle sur le magnésium. L'appareil, très simple, se compose d'un ballon d'environ 1 litre de capacité, surmonté d'un bouchon percé de deux trous qui portent, le premier, un tube à brome, et le second, un tube coudé permettant de le relier à un bon réfrigérant ascendant.

Tout le système étant bien sec, on met dans le ballon un atome (24 g.) de magnésium en tournure et on l'adapte au reste de l'appareil. D'autre part, on a fait un mélange à volumes égaux d'une molécule de l'éther halogéné considéré et d'éther parfaitement anhydre; on en fait tomber au moyen du tube à brome 40 à 50 cm³ sur le magnésium. Presque immédiatement, on voit apparaître en différents points, autour du magnésium, un louche brunâtre (blanc dans le cas des éthers bromhydriques) accompagné d'une très faible effervescence. Puis la réaction s'étend rapidement, des flocons blancs apparaissent et tout le liquide entre en vive ébullition. On fait alors tomber en deux ou trois fois 250 à 300 g d'éther anhydre et l'on refroidit en même temps le ballon, s'il y a lieu, par un courant d'eau froide. L'ébullition se calme, les flocons blancs augmentent encore pendant un instant, puis disparaissent presque instantanément, la liqueur redevient parfaitement limpide et la réaction reprend avec une énergie nouvelle. Il n'y a plus qu'à l'entretenir en faisant tomber goutte à goutte le reste du mélange réactionnel; dans ces conditions, la dissolution du magnésium se poursuit régulièrement et il en disparaît très exactement un atome par molécule d'iodure de méthyle introduite. Pour parachever la réaction, il suffit de chauffer pendant une demi-heure au bain-marie et il ne reste plus alors dans le ballon qu'une solution très fluide et à peu près incolore tenant en suspension une poussière noire très ténue constituée par une trace de fer qui existe comme seule impureté dans le magnésium employé. »

. . . . . .

La réaction, bien que son mécanisme soit plus complexe, peut ici se formuler :

$$\underset{\text{iodure de méthyle}}{CH_3I} + \underset{\text{magnésium}}{Mg} \longrightarrow \underset{\text{iodure de méthyl-magnésium.}}{CH_3 - Mg - I}$$

D'une façon générale, RX étant l'*halogénure d'alcoyle*, un atome de magnésium Mg divalent s'intercale entre le radical R et l'halogène X. L'organo-magnésien est donc :

$$R - Mg - X,$$

R pouvant être un radical gras, aromatique, cyclanique....

X pouvant être l'un quelconque des éléments halogènes : F, Cl, Br, I.

Par eux-mêmes les organo-magnésiens, très instables et détruits immédiatement par l'eau ou l'humidité, ne présentent guère d'intérêt, mais ce sont des agents de synthèses dont la réactivité considérable s'exerce sur toutes les grandes fonctions, comme le montrent quelques exemples.

1) Dérivés halogénés des carbures : formation de carbures de condensation en carbone supérieure :

$$CH_3MgI + C_2H_5I \longrightarrow MgI_2 + C_3H_8.$$

2) Oxygène : formation d'alcools ou de phénols :

$$2\,C_6H_5MgBr + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow MgBr_2 + Mg(OH)_2 + 2\,C_6H_5OH.$$

3) Gaz carbonique : production d'acides par incorporation d'un groupe : COO

$$C_2H_5MgBr + CO_2 \longrightarrow C_2H_5 - CO_2 - MgBr \quad \text{instable}$$
$$2\,C_2H_5CO_2MgBr + H_2O \longrightarrow MgBr_2 + Mg(OH)_5 + 2\,C_2H_5CO_2H.$$

4) Alcools, acides, amines donnent des carbures :

$$2\,C_4H_9MgBr + 2\,C_2H_5OH \longrightarrow MgBr_2 + Mg(OH)_2 + 2\,C_5H_{12}.$$

5) Aldéhydes, cétones, esters, chlorures d'acides, anhydrides d'acides donnent des alcools....

. . . . . .

Les organo-magnésiens sont donc des intermédiaires précieux, presque universels, qu'il faut retenir dans presque tous les modes de préparations au laboratoire ou dans l'industrie (*silicones*). Selon le mot du chimiste français *Urbain* (1872-1938), dans la préface du *Précis de Chimie organique* de V. Grignard : *« La réaction de Grignard circule dans la chimie organique tout entière comme le sang dans l'organisme. Elle l'a vivifiée et tous les chimistes organiciens « grignardent » à qui mieux mieux. »* Quel hommage pourrait être meilleur que ce verbe, passé dans le langage des laboratoires : « grignarder »!

***

La synthèse organique recule chaque jour les bornes de notre connaissance en reproduisant avec perfection les substances les plus complexes que la nature élabore devant nous en se jouant, mais aussi en créant de toutes pièces des molécules nouvelles dont l'équivalent ne se rencontre nulle part. Cette orientation, et beaucoup de ces succès, elle les doit à l'époque historique de 1900 où, presque simultanément, lui furent offerts le **nickel catalytique** et les composés **organo-magnésiens.**

En 1912, le **Prix Nobel de Chimie,** la plus haute distinction faite pour honorer un homme de laboratoire, en reconnaissant à ses travaux la première place, fut partagé entre *Paul Sabatier* et *Victor Grignard.*

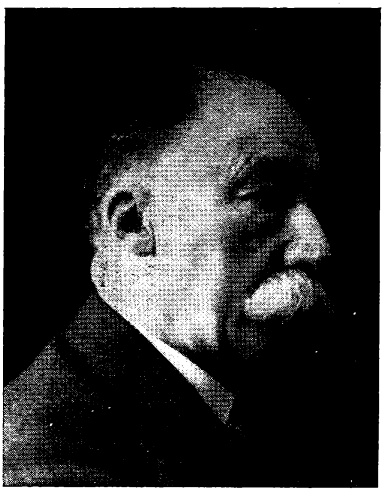


Photo Harlingue.

Victor GRIGNARD.

Photo Boyer.

Paul SABATIER.

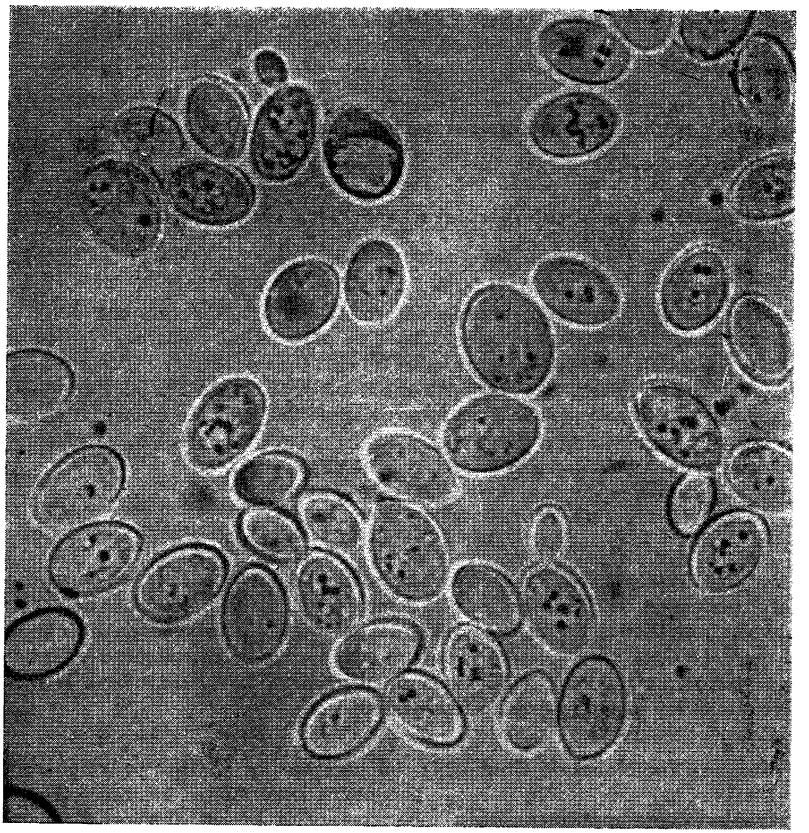


Photo Jeantet.

FIG. 131. — *La **levure de bière** que l'on voit ici au microscope (grossissement : 1800) provoque la **fermentation alcoolique** principale source industrielle d'éthanol.*

CHAPITRE XI

ALCOOL ÉTHYLIQUE

CH_3CH_2OH

L'alcool éthylique, que l'on trouve dans les boissons fermentées, est connu depuis les temps les plus reculés, mais sa composition chimique n'a été précisée que vers 1810.

119. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

1. CONSTANTES PHYSIQUES.

L'alcool éthylique pur, appelé *alcool absolu*, ou *éthanol* dans la nouvelle nomenclature, est un liquide *incolore*, *mobile*, d'odeur *agréable*, de saveur *brûlante*. Sa *densité*,

à la température ordinaire, est 0,79. Il bout à + 78 °C sous la pression atmosphérique normale. Refroidi, il devient *visqueux* vers — 80 °C et vers — 120 °C passe à l'état *solide*; de là son emploi comme liquide thermométrique, pour des températures relativement basses.

Solutions alcooliques. L'alcool est *soluble dans l'eau* en toutes proportions et le mélange s'accompagne d'une diminution de volume. On définit souvent la concentration en alcool des solutions aqueuses par le *degré alcoométrique de Gay-Lussac* (°G. L.). Une solution est à ***n*° *G.L.*** quand elle renferme ***n*** cm³ d'alcool pur pour un volume total de ***100 cm³*** à la température de + 15 °C.

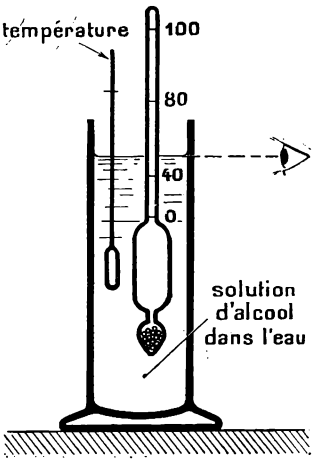


FIG. 132. — *Détermination d'un degré alcoométrique.*

Pour une solution ne contenant que de l'eau et de l'éthanol, la mesure du degré alcoométrique se ramène à une mesure de densité. Un densimètre spécial, l'*alcoomètre de Gay-Lussac*, gradué directement en degrés alcoométriques à 15 °C, donne le résultat immédiatement, par simple lecture. Si la température n'est pas 15 °C, une table indique la *correction* à apporter au nombre observé (fig. 132).

Cependant, le problème pratique est surtout de connaître la *richesse alcoolique des vins, cidres...*, solutions aqueuses contenant en dehors de l'éthanol de très nombreux autres constituants, en faible quantité (acides, sucres, ...). Dans ce cas, comme la densité dépend de trop nombreux facteurs, on procède de la façon suivante :

a) Par distillation : On prélève un échantillon du vin (volume V = 100 cm³ par exemple). On lui fait subir une distillation lente jusqu'à ce que son volume soit réduit de *moitié environ.* Pratiquement, alors, tout l'alcool et lui seul est passé, avec de l'eau, dans le distillat. Par addition d'eau pure, on ramène le distillat au volume initial V; l'aréomètre de Gay-Lussac donne alors le titre cherché.

b) Par ébulliométrie approchée. Avec des *ébulliomètres* spéciaux, on observe la température d'ébullition du vin; cette température ne varie pas beaucoup, pendant les premières minutes. Elle donne une indication assez précise sur la teneur en alcool, si le vin n'est pas trop sucré. Dans le cas contraire, comme la température d'ébullition dépend de deux variables principales (teneurs en alcool et en sucre), il faut une deuxième mesure expérimentale pour résoudre le problème; c'est habituellement une mesure de densité.

L'alcool dissolvant.

En ***chimie minérale,*** l'alcool éthylique est un médiocre solvant; citons toutefois la dissolution de l'*iode* (teinture d'iode), de la *soude* et de la *potasse* (purification de ces corps), du chlorure de sodium. En ***chimie organique,*** par contre, son pouvoir dissolvant est *extrêmement étendu.* Il dissout les *acides gras*, le *camphre* (alcool camphré), l'*éther*, l'*acétone*, le *benzène*, des *résines* (vernis), certaines *nitrocelluloses* (poudres sans

fumées), des *essences* odorantes (parfums), des *colorants*, de nombreuses substances aux goûts divers, synthétiques ou naturelles (liqueurs), de multiples *produits pharmaceutiques* (teintures). Les propriétés dissolvantes de l'alcool lui valent d'innombrables applications.

L'alcool éthylique *coagule l'albumine*. En dispersant du blanc d'œuf dans un tonneau de vin, l'albumine coagulée forme un mince film ou voile qui tombe lentement dans le liquide, rassemblant au fond du tonneau les particules solides en suspension; cette clarification du vin est dite « collage ».

Concentré, l'alcool détruit les organismes inférieurs; d'où son rôle important comme *antiseptique*.

Ingéré par l'homme il provoque parfois des troubles physiologiques graves : à dose importante, l'*ivresse*; à faibles doses répétées, l'*alcoolisme*.

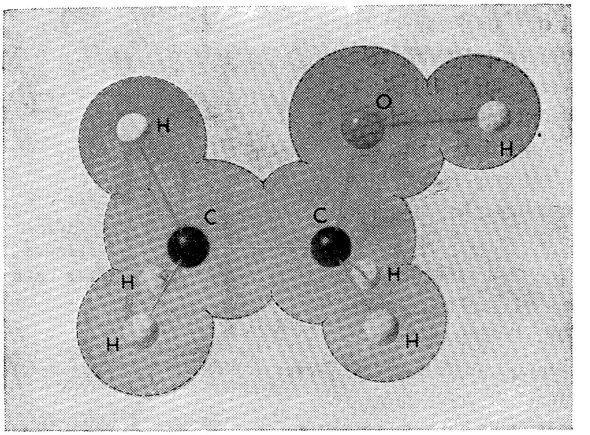


FIG. 133. — *Image de la molécule d'éthanol.*

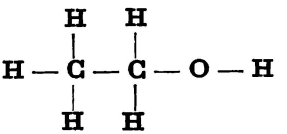
2. *STRUCTURE ET STABILITÉ.*

L'analyse élémentaire propose comme formule brute $(C_2H_6O)_n$. La densité de vapeur fixe $n = 1$. La formule moléculaire est donc

$$C_2H_6O$$

La molécule d'alcool est construite conformément au schéma de la figure 133, qui résulte des documents fournis par l'étude physique et de l'interprétation de l'ensemble des propriétés chimiques.

La formule développée plane peut donc s'écrire



Le plus souvent nous utiliserons la formule semi-développée

$$CH_3 — CH_2OH$$

ou, par contraction :

$$C_2H_5OH$$

qui fait apparaître le **radical éthyle : C_2H_5 —**.

Une élévation de la température provoque la rupture de l'édifice atomique :

1. Sans catalyseur, à 400 °C : l'alcool, à l'état de vapeur, se décompose suivant la réaction :

$$C_2H_5OH \longrightarrow H_2O + \underset{\text{éthylène.}}{C_2H_4}.$$

On sait que si la température est encore plus élevée, l'éthylène peut se décomposer à son tour (§ 92).

2. Avec thorine ou alumine (200-250 °C). En présence de thorine (ThO_2) ou d'alumine (Al_2O_3) on obtient l'*oxyde d'éthyle* ou *éther* ordinaire des pharmacies :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{matrix}\right\} \longrightarrow \underset{\text{éther-oxyde.}}{(C_2H_5)_2O} + H_2O.$$

A partir de 300°, avec les mêmes catalyseurs, il se forme de l'éthylène.

3. Avec l'acide sulfurique concentré. On admet qu'il y a, en premier lieu, action de l'acide sur l'alcool :

$$H_2SO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow H_2O + \underset{\textit{sulfate acide d'éthyle.}}{C_2H_5SO_4H}.$$

Le sulfate acide d'éthyle peut, ensuite, se décomposer suivant deux schémas :

a) *vers* 140°, en réagissant sur une nouvelle molécule d'alcool, il donne l'éther-oxyde $(C_2H_5)_2O$:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5SO_4H \\ C_2H_5\ \ O\ \ H \end{matrix}\right\} \longrightarrow H_2SO_4 + \underset{\text{éther-oxyde.}}{(C_2H_5)_2O}.$$

b) *vers* 160-180°, il régénère l'acide sulfurique et donne de l'éthylène :

$$C_2H_5SO_4H \longrightarrow H_2SO_4 + \underset{\text{éthylène.}}{C_2H_4}$$

Finalement, dans l'un ou l'autre cas, l'acide sulfurique étant régénéré, il y a bien eu simplement catalyse de décomposition de l'alcool. On rapprochera ces réactions des conditions de préparation de l'éthylène, au laboratoire (§ 98).

4. Avec le cuivre. En envoyant des vapeurs d'éthanol, vers 250° ou 300 °C sur du cuivre métallique divisé, provenant de la réduction de l'oxyde de cuivre CuO, on provoque une deshydrogénation de l'alcool :

$$C_2H_5OH \longrightarrow \overset{\uparrow}{\underline{H_2}} + \underset{\substack{\textit{aldéhyde acétique} \\ \text{ou } \textbf{éthanal.}}}{C_2H_4O}.$$

L'étude de l'éthanal fait l'objet du chapitre suivant.

En résumé, l'alcool éthylique ***n'est pas un corps stable;*** *les produits de sa décomposition par la chaleur dépendent beaucoup de la température et des catalyseurs.*

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

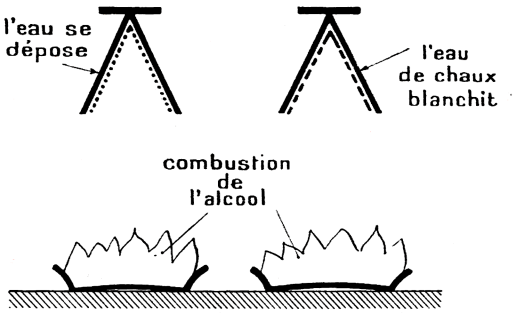


FIG. 134. — *Combustion de l'alcool liquide, dans l'air.*

120. ACTION DE L'OXYGÈNE

1. COMBUSTION VIVE. — Enflammons de l'alcool placé dans une soucoupe; la flamme est pâle, bleutée à la partie inférieure, très peu éclairante; la combustion est donc *complète*. En renversant au-dessus de la flamme un verre sec et froid, il se recouvre de buée; il se forme donc de l'eau. Si les parois du verre sont mouillées d'eau de chaux, elle se ternissent de traînées blanches; il s'est formé du gaz carbonique (fig. 134).

$$C_2H_5OH + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O + 325\ \text{kcal}.$$

La combustion est *très exothermique.*

Enflammé, un mélange de vapeurs d'alcool et d'oxygène (ou d'air) préparé suivant les proportions de l'équation chimique précédente détone violemment.

Le pouvoir calorifique de l'alcool, assez élevé, n'est cependant que de 7 000 kcal/kg contre 11 000 kcal/kg pour l'essence ordinaire et 10 000 kcal/kg pour le benzène. Mélangé, anhydre, à ces deux derniers liquides, l'alcool est utilisé comme combustible dans des carburants de remplacement (carburant national).

2. OXYDATION MÉNAGÉE.

a) en présence de platine : (Expérience : fig. 135). Dans un Bécher, chauffons légèrement un peu d'alcool pour obtenir le mélange de sa vapeur avec l'air. Introduisons ensuite, près de la surface du liquide, à 1 cm environ, un fil de platine enroulé en hélice et rougi à la flamme. Même si, alors, l'alcool n'est plus chauffé, *le platine se maintient au rouge*, ce qui montre qu'une réaction nettement exothermique se produit. Une odeur de pomme se répand, montrant la formation d'un corps nouveau, volatil. L'alcool a subi une oxydation ménagée, sans combustion, d'où le nom de « *lampe sans flamme* » donné

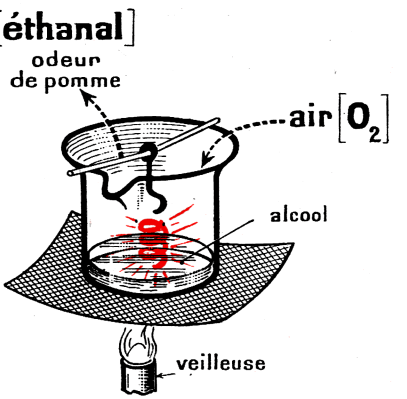


FIG. 135.
Expérience de la lampe sans flamme.

au dispositif expérimental. Le platine, catalyseur, favorise le passage de l'éthanol à son dérivé, l'**éthanal** ou aldéhyde acétique :

$$\underset{\text{éthanol}}{C_2H_5OH} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{éthanal.}}{C_2H_4O}.$$

b) en présence de microorganismes. Abandonnées au contact de l'air, les solutions étendues d'alcool éthylique s'oxydent lentement, en donnant surtout de l'acide acétique CH_3CO_2H

$$\underset{\text{éthanol}}{CH_3CH_2OH} + O_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{acide acétique.}}{CH_3CO_2H}.$$

Cette réaction, favorisée par un ferment, le *mycoderma aceti*, se produit quand le vin tourne au vinaigre (§ 167).

3. ACTION DES OXYDANTS — Certains mélanges oxydants peuvent, par des réactions plus ou moins vives, transformer la molécule d'alcool en produits dérivés (éthanal, acide acétique) ou même la détruire.

Expérience (fig. 136) : Sous une cloche de verre, faisons tomber goutte à goutte de l'alcool éthylique très concentré sur de l'*anhydride chromique* CrO_3 bien sec. Une réaction vive se déclenche; le plus souvent l'alcool s'enflamme. Les parois de la cloche se couvrent d'une poudre verte (Cr_2O_3). Dans la nouvelle atmosphère de la cloche un papier humecté de tournesol rougit (formation d'*acide acétique*); un papier humecté de réactif de Schiff rougit parfois (formation d'*éthanal*). En soulevant la cloche l'odeur piquante (acide) et l'odeur de pomme (éthanal) sont perceptibles. L'élément Cr a été ramené du degré d'oxydation + 6 (dans $Cr\,O_3$) au degré d'oxydation + 3 (dans $Cr_2\,O_3$). Il a oxydé l'alcool assez énergiquement pour faire apparaître simultanément les trois stades d'oxydation :

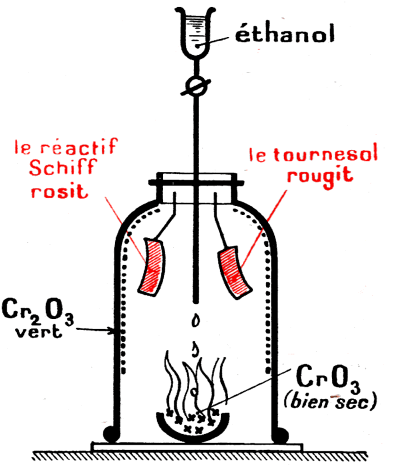


FIG. 136. — *Oxydation de l'alcool éthylique par l'anhydride chromique.*

éthanol ⟶ **éthanal** ⟶ **acide acétique** ⟶ **gaz carbonique et eau.**

121. ACTION DU CHLORE. — Par barbotage d'un courant de chlore gazeux dans de l'éthanol refroidi à 0° on obtient de l'*éthanal* et de l'*acide chlorhydrique :*

$$CH_3 - \overset{\downarrow}{CH_2}\overset{\downarrow}{OH} + \boxed{Cl_2} \longrightarrow 2\,HCl + \underset{\text{éthanal.}}{CH_3CHO}.$$

La réaction ne s'arrête d'ailleurs pas à ce stade; le chlore peut ensuite se substituer aux atomes d'hydrogène du groupement méthyle et on est finalement conduit au composé $CCl_3\,CHO$, nommé **chloral,** utilisé comme hypnotique.

L'action du chlore sur l'éthanal est donc en même temps deshydrogénante et chlorurante par substitution. On n'observe pas d'addition, ce qui confirme que la molécule ne contient pas de liaison double ou triple entre les atomes de carbone.

122. ACTION SUR CERTAINS MÉTAUX.

Expérience (fig. 137) : un petit morceau de **sodium,** mis au contact de l'alcool absolu (1) y réagit assez vivement. Il se dégage de l'hydrogène; le sodium disparaît; un corps nouveau s'est formé, avec dégagement de chaleur. L'analyse peut en fixer la formule : C_2H_5ONa ; c'est l'**éthylate de sodium.** La réaction doit donc s'écrire :

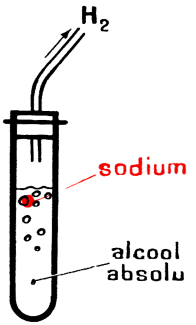


FIG. 137. — *Action du sodium sur l'alcool absolu.*

$$C_2H_5OH + Na \longrightarrow \frac{1}{2}\overrightarrow{H_2} + \underset{\text{éthylate de sodium.}}{C_2H_5ONa}.$$

D'autres métaux, comme le *potassium*, le *baryum*, le *calcium*, par des réactions analogues, conduisent aux éthylates correspondants : C_2H_5OK, $(C_2H_5O)_2Ba$, $(C_2H_5O)_2Ca$. Traités par l'eau les éthylates sont détruits et régénèrent l'alcool :

$$C_2H_5ONa + H_2O \longrightarrow NaOH + C_2H_5OH.$$

Interprétation :

a) La formation des éthylates met en évidence, dans la formule brute de l'éthanol (C_2H_6O), un atome d'hydrogène particulièrement mobile et *un seul*, car les molécules obtenues conservent toujours un ou plusieurs groupements C_2H_5O-. Ce fait, en accord avec la formule structurale que nous avons adoptée au § 119, a contribué effectivement, autrefois, à établir la formule développée de l'alcool.

b) Ne pourrait-on pas rapprocher l'éthanol d'un monoacide, puisqu'il possède un atome d'hydrogène remplaçable par un métal, les valences étant respectées? Il faudrait alors le considérer comme un acide faible, puisque les éthylates alcalins et alcalino-terreux sont immédiatement décomposés par l'eau, par réaction analogue à l'hydrolyse.

c) En fait, sous aucune forme, l'alcool éthylique ne donne trace d'ionisation. De plus il n'agit pas sur les bases, et les éthylates n'ont d'ailleurs pas les propriétés des sels.

La substitution de l'hydrogène par un métal ne confère pas à l'éthanol un caractère acide.

---

(1) Le dégagement d'hydrogène n'est caractéristique de l'attaque de l'*éthanol* que si le liquide utilisé est de l'alcool *absolu*. On sait en effet que le *sodium* réagit, à froid, sur l'eau avec dégagement d'hydrogène et formation de soude. L'éthylate est d'ailleurs instable en présence d'eau.

123. ACTION DES ACIDES.

Expérience (fig. 138) : Dans une soucoupe, plaçons de l'*acide borique*, solide blanc en paillettes soyeuses. Imbibons cet acide d'alcool éthylique, puis enflammons l'alcool; la flamme se frange bientôt de vert. Or l'acide borique est incombustible. La coloration verte est due à la flamme d'un corps nouveau, formé par l'action lente de l'acide borique sur l'éthanol : le *borate d'éthyle*.

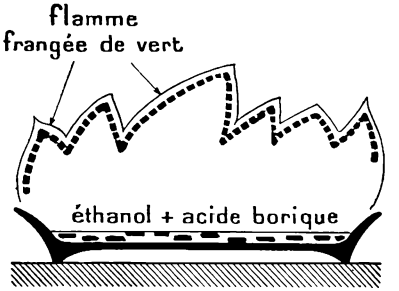


FIG. 138. — *Formation du borate d'éthyle.*

Réagissant sur l'alcool éthylique, de nombreux acides, tels l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide acétique, etc., donnent de l'eau et des corps nouveaux appartenant à la série des ***esters*** (appelés plutôt *éthers-sels* quand ils proviennent d'un acide minéral). Exemples :

$$HCl + C_2H_5OH \longrightarrow H_2O + \underset{\text{chlorure d'éthyle}}{C_2H_5Cl}$$

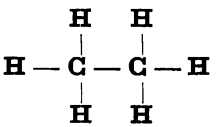
$$CH_3CO_2H + C_2H_5OH \longrightarrow H_2O + \underset{\text{acétate d'éthyle}}{CH_3CO_2C_2H_5}$$

On peut être tenté de comparer ces réactions à celles des acides sur une base, d'autant plus que la molécule d'alcool éthylique, comme celle d'une base présente, en évidence, un groupement

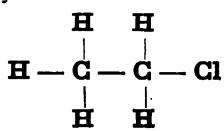
$$-OH.$$

Mais le seul caractère commun à la salification d'une base et à l'**estérification** de l'alcool est la formation de l'eau. La question sera reprise au chapitre XVII. Notons seulement, ici, que, l'éthanol n'*étant pas ionisé*, le mécanisme de la réaction ne peut être celui qui, dans une réaction de neutralisation d'un acide par une base, forme les molécules d'eau par association des ions H^+ et OH^-. La formation d'éthers-sels et d'esters par action des acides, avec élimination d'eau, *ne donne à l'éthanol aucun caractère basique.*

Remarque : *Le chlorure d'éthyle* C_2H_5Cl, formé dans une des deux réactions précédentes, n'est pas différent du dérivé monosubstitué qu'on peut obtenir en faisant agir le chlore sur l'éthane. La formule de l'éthane étant

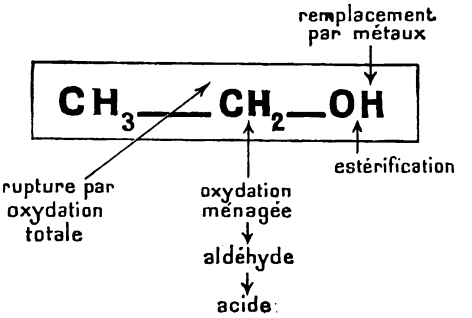

ou $CH_3 - CH_3$

celle du chlorure d'éthyle est


ou $CH_3\ CH_2Cl.$

Il y a *accord* avec la formule de structure adoptée au § 119, l'atome de chlore remplaçant le groupe **OH**.

En résumé, l'ensemble des propriétés chimiques fondamentales de l'éthanol peut apparaître dans le schéma ci-après :



PRÉPARATION

L'éthanol, produit industriel très répandu et livré dans un grand état de pureté, ne se prépare pas au laboratoire.

124. ALCOOL DE FERMENTATION.

a) FERMENTATION ALCOOLIQUE. Expérience (fig. 139). Dans un flacon à col droit contenant une solution de *glucose* à 15 % environ, dispersons de la *levure de bière* et maintenons le récipient vers 30° ou 40 °C. Il se dégage, après un certain temps, du gaz carbonique. En ouvrant le flacon après quelques heures on perçoit l'odeur d'alcool.

Un organisme vivant, le *saccharomices cerevisiae*, contenu dans la levure de bière, réalise une fermentation qui transforme le glucose en alcool, par *dédoublement :*

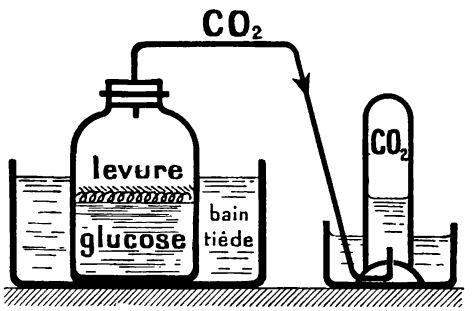


FIG. 139. — *Transformation du glucose en gaz carbonique et alcool.*

$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow 2\,\underset{\text{gaz carbonique}}{\overset{\uparrow}{CO_2}} + 2\,\underset{\text{éthanol.}}{C_2H_5OH}.$$

Les circonstances de cette réaction, fondamentale pour l'industrie, ont été bien étudiées, notamment par LAVOISIER, GAY-LUSSAC, PASTEUR.

La fermentation est produite par une diastase, sécrétée par la levure de bière : la *zymase*. La levure doit vivre et se multiplier aux dépens du milieu dans lequel elle se

trouve. Si elle vit au contact de l'air (*vie aérobie*) elle fournit peu d'alcool; si elle vit à l'abri de l'air (*vie anaérobie*) elle donne beaucoup d'alcool. Elle demande, pour se développer, des matières azotées et des sels minéraux, en particulier des phosphates.

Quand la fermentation a lieu dans un milieu moyennement concentré en glucose (20 % par exemple), 95 % seulement du glucose est converti en éthanol; le reste donne d'autres alcools (*propanol, glycérol,....*) des *aldéhydes*, des *acides*. Partant de jus de fruits sucrés (raisins, pommes,...) la fermentation naturelle fournit des solutions alcooliques titrant de 6 à 12° alcoométriques Gay-Lussac.

b) SOURCES DES SUCRES FERMENTESCIBLES.

La fermentation alcoolique peut avoir lieu avec des produits autres que le glucose; les *sucres fermentescibles*, parmi lesquels nous citerons le *lévulose*, isomère du *glucose*.

Le passage des matières premières aux sucres fermentescibles résulte de transformations assez nombreuses et complexes, se ramenant cependant à des hydratations. Beaucoup sont réalisées par des *diastases*.

Les céréales contiennent l'*amidon* $[C_6H_{10}O_5]_n$ qui, par l'*amylase*, donne le *maltose* $C_{12}H_{22}O_{11}$, que la *maltase* transforme en glucose.

La pomme de terre contient la *fécule* $[C_6H_{10}O_5]_p$ que certaines fermentations transforment également en glucose.

Le bois fournit la *cellulose* $[C_6H_{10}O_5]_q$, qui, traitée à l'autoclave, à 170 °C, par l'acide sulfurique (catalyseur) s'hydrate en glucose.

La betterave livre le *saccharose* $C_{12}H_{22}O_{11}$, qui, sous l'action de l'*invertase* de la levure de bière, s'hydrate en donnant à la fois du glucose et du lévulose.

Les fruits sucrés, eux, donnent *directement* leur glucose.

c) CONCENTRATION DE L'ALCOOL.

Le dédoublement des sucres fermentescibles en gaz carbonique et alcool ne donnant que des solutions diluées, celles-ci sont soumises à deux opérations successives de distillations fractionnées.

1. déflegmation : cette première distillation, en colonne, sépare des produits volatils titrant de 50 à 60 % d'éthanol, ou *flegmes*, de l'eau et des résidus, qui forment les *vinasses*.

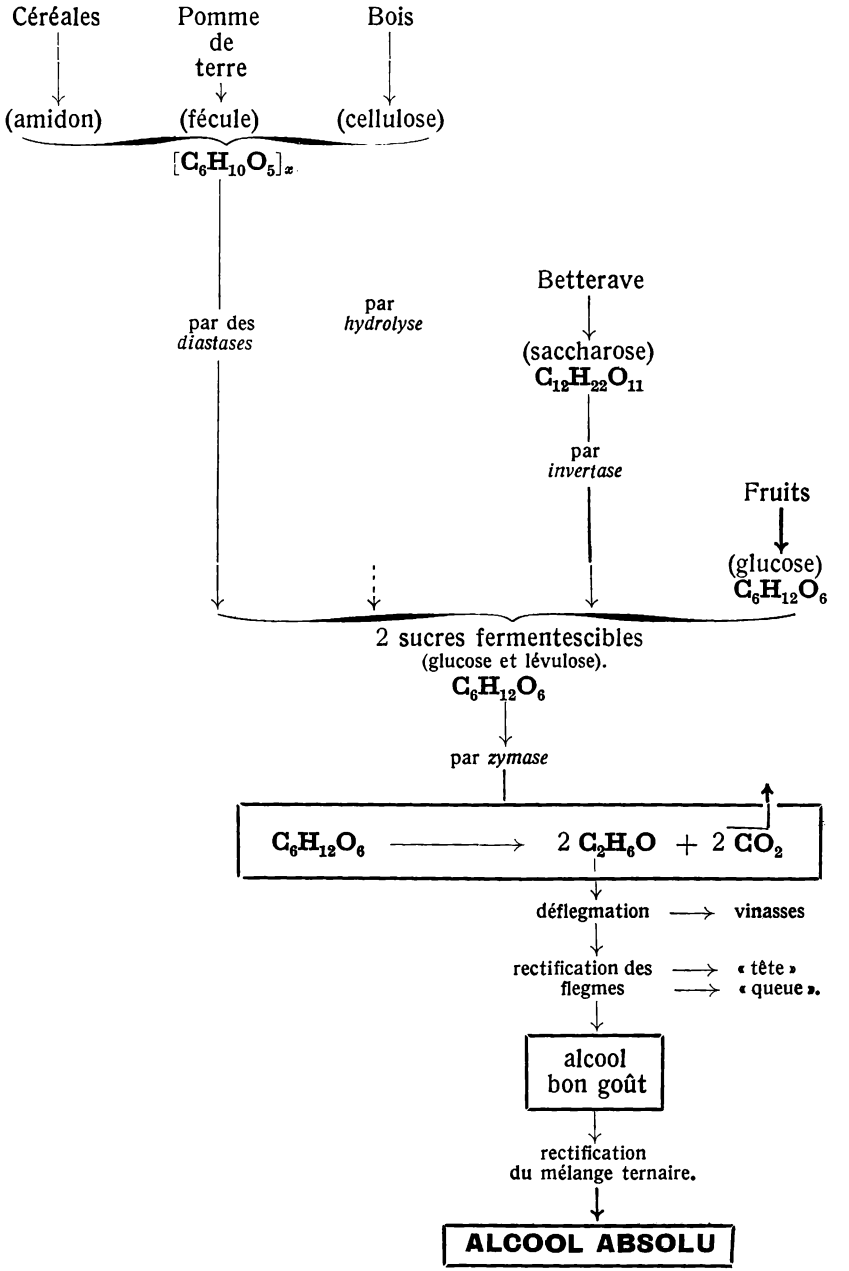
2. rectification des flegmes : les colonnes à rectifier font trois parts :

— au début de l'opération, des prouuits *de tête*, à odeur désagréable;
— le *cœur* de la distillation, dit *alcool bon goût*, à 97 °G. L. environ;
— en fin de rectification, des produits de *queue* ou *fusels*.

d) ALCOOL ABSOLU. — Par distillation fractionnée, il est impossible d'atteindre l'alcool à 100 % ou alcool absolu. Pour enlever le peu d'eau que contient l'alcool bon goût le plus concentré, on peut lui ajouter un déshydratant sur lequel il est sans action, comme la *chaux vive*, et faire une nouvelle distillation. On préfère actuellement dans l'industrie l'addition de *benzène*; on distille alors le mélange *ternaire :* éthanol, benzène, eau; l'expérience a montré que la séparation de l'alcool pur est alors parfaite.

L'industrie de l'alcool de fermentation, qui en fabrique d'énormes tonnages surtout

à partir du saccharose (betterave, canne à sucre) des céréales et de la pomme de terre, se résume par le tableau suivant :



125. ALCOOL DE SYNTHÈSE. Deux chemins sont suivis dans cette fabrication.

a) à partir de l'éthylène. C'est la transposition industrielle de la synthèse réussie difficilement en 1854 par BERTHELOT, grâce à la fixation de l'acide sulfurique sur l'éthylène :

$$H_2SO_4 + C_2H_4 \longrightarrow SO_4HC_2H_5$$

suivie de la décomposition du sulfate acide d'éthyle par l'eau :

$$SO_4HC_2H_5 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + C_2H_5OH.$$

Berthelot réalisait en somme une *hydratation de l'éthylène*, l'acide sulfurique, régénéré, pouvant être considéré comme un catalyseur. Le procédé s'est développé pour utiliser l'éthylène que fabriquent les cokeries (en France, synthèse de l'alcool aux usines des mines de Béthune). Mais l'alcool ainsi obtenu peut avoir un prix de revient trop élevé si on le compare à celui de l'alcool de fermentation, surtout dans les pays surproducteurs de vin. D'autre part, les demandes commerciales d'éthylène pour la fabrication de matières plastiques risquent de compromettre sa transformation en alcool.

b) à partir de l'acétylène. Par hydratation, en présence de sels mercuriques, on passe à l'*éthanal* (§ 107).

$$C_2H_2 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{éthanal.}}{C_2H_4O}.$$

L'hydrogénation de l'éthanal, en présence de *nickel* catalyseur, donne l'éthanol :

$$C_2H_4O + H_2 \longrightarrow \underset{\text{éthanol.}}{C_2H_6O}.$$

C'est là un procédé assez coûteux.

FONCTION ALCOOL

126. MONOALCOOLS SATURÉS PRIMAIRES.

1. FORMULE GÉNÉRALE.

L'éthanol est le terme le plus important d'une famille de composés organiques appelés *monoalcools saturés primaires.* Ces corps dérivent, théoriquement, des alcanes, par le remplacement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne terminale, par un groupement **OH**.

Résumons la filiation des premiers termes :

Alcane		***Alcool*** correspondant
Méthane : H — CH_3	⟶	**Méthanol : HCH_2OH** ou alcool *méthylique.*
Éthane : CH_3 — CH_3	⟶	**Éthanol : CH_3 — CH_2OH** ou alcool *éthylique.*
Propane : CH_3 — CH_2 — CH_3	⟶	**Propanol : CH_3 — CH_2 — CH_2OH** ou alcool *propylique.*
Butane : CH_3–CH_2–CH_2–CH_3	⟶	**Butanol : CH_3–CH_2–CH_2 CH_2OH** ou alcool *butylique.*

On trouve donc, sur tous les monoalcools saturés primaires, le groupement fonctionnel

$$\ldots\text{—}CH_2OH$$

lié à un radical monovalent saturé. La formule générale de cette série homologue est donc :

$$\boxed{R\text{—}CH_2OH}$$

2. *PROPRIÉTÉS.* Ce sont des corps *liquides.* Les premiers termes, à odeur forte, à saveur brûlante, sont *solubles* dans l'eau. Au point de vue chimique, ils présentent de nettes analogies avec l'éthanol :

a) **Chauffés,** ils peuvent : soit, par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules, donner des **éthers-oxydes :** Ex. :

$$\underset{\text{méthanol}}{CH_3OH\atop CH_3OH} \longrightarrow H_2O + \underset{\text{oxyde de méthyle}}{CH_3\!\!>\!\!O\!\!<\!\!CH_3}$$

soit, à plus haute température, subir une déshydratation interne qui donne un **alcène:** Ex. :

$$\underset{\text{propanol}}{CH_3 - CH_2 - CH_2\boxed{OH}} \longrightarrow H_2O + \underset{\text{propène.}}{CH_3 - CH = CH_2}.$$

b) **L'Oxygène** les brûle totalement :

$$\underset{\text{propanol.}}{C_3H_7OH} + \frac{9}{2}O_2 \longrightarrow 3\,\overrightarrow{CO_2} + 4\,\overrightarrow{H_2O}.$$

c) **Certains métaux,** par substitution à l'atome d'hydrogène terminal du groupement fonctionnel — CH_2OH, conduisent aux *alcoolates* : Ex. : C_3H_7ONa : *propylate de sodium.*

d) **Les acides** réalisent l'*estérification :*

$$HCl + \underset{\text{méthanol}}{CH_3OH} \longrightarrow H_2O + \underset{\substack{\text{chlorure}\\ \text{de méthyle.}}}{CH_3Cl}.$$

f) **L'ammoniac,** par réaction catalytique, conduit aux *amines :*

$$\underset{\text{butanol}}{CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2OH} + NH_3 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{butylamine.}}{CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}NH_2}.$$

127. LES TROIS CLASSES D'ALCOOLS SATURÉS.

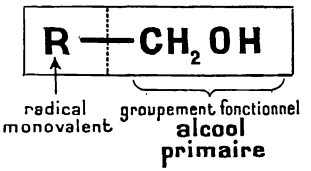
Plus généralement, on obtient des corps appelés *alcools saturés* en remplaçant, dans les molécules des alcanes, un atome d'hydrogène **H** par un radical **OH.**

Dès lors il faut prévoir trois classes d'alcools.

Alcools primaires : l'hydrogène remplacé appartient à un groupe **méthyle**— CH_3.

$$\underset{\text{butane normal}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3} \longrightarrow \underset{\textbf{butanol.}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH}$$

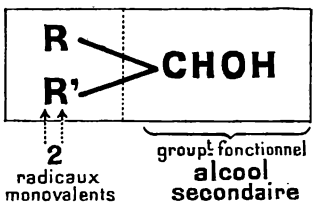
et la formule générale est celle que nous avons déjà écrite



Alcools secondaires : l'hydrogène remplacé appartient à un **chaînon** — CH_2 **méthylène) :**

$$\underset{\text{propane}}{CH_3 - CH_2 - CH_3} \longrightarrow \underset{\substack{\textbf{isopropanol,}\ \text{isomère du propanol :} \\ CH_3 - CH_2 - CH_2OH.}}{CH_3 - CHOH - CH_3.}$$

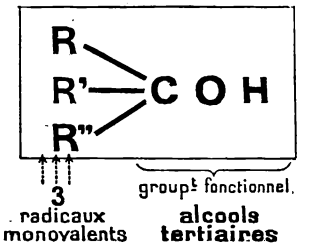
La formule générale est donc :



Alcools tertiaires : l'hydrogène remplacé appartient à un **embranchement** de chaîne $\rangle$ **CH —**

$$\underset{\text{isobutane}}{CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - CH_3} \longrightarrow \underset{\substack{\textbf{isobutanol ou} \\ \text{alcool } \textit{pseudobutylique,} \\ \text{isomère des butanols} \\ CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH \\ \text{et} \\ CH_3 - CHOH - CH_3 - CH_3.}}{CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{COH}} - CH_3.}$$

La formule générale des alcools tertiaires est donc :



Les alcools des trois classes ont de nombreuses propriétés communes : ils *brûlent totalement* dans l'oxygène en donnant du gaz carbonique et de l'eau; ils sont *neutres* aux indicateurs colorés, donc *non ionisés*, subissent l'*oxydation ménagée*, la *déshydrogénation*, l'*estérification*.

Ils se différencient par la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se prêtent à ces diverses réactions, et aussi par la nature des produits formés. Par exemple, pour l'oxydation, voici les résultats :

Oxydation	Classe de l'alcool : PRIMAIRE	SECONDAIRE	TERTIAIRE
	$R - CH_2OH$	$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CHOH$	$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!COH$
ménagée	aldéhyde	cétone	molécule non oxydée
énergique	acide	2 acides	plusieurs acides variés
totale	CO_2 et H_2O	CO_2 et H_2O	CO_2 et H_2O

128. ALCOOLS NON SATURÉS ET POLYOLS.

Aux carbures *alcènes* et *alcynes* on peut rattacher des alcools des trois classes, dont les molécules ne sont pas saturées. Comme les noms des alcools saturés se terminent par .... ***anol***, ceux des alcools éthyléniques se terminent par .... ***énol***, et ceux des alcools acétyléniques par .... ***ynol***.

Exemples :

$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2OH$: *penténol*

$CH \equiv C - CH_2OH$: *propynol*.

Les isoméries, sont, on le conçoit, nombreuses.

Certains composés possèdent plusieurs fonctions alcools; ce sont des ***polyalcools*** ou *polyols :*

Exemples

CH_2OH
|
CH_2OH *éthanediol* (ou *glycol*)

CH_2OH
|
$CHOH$ *propanetriol* (ou *glycérol*).
|
CH_2OH

EXERCICES

100. Quel volume d'éthylène peut-on préparer en partant de 10 cm^3 d'éthanol liquide?

101. Quelle masse d'oxyde d'éthyle peut-on obtenir en partant de 1 kg d'alcool éthylique?

102. Quel volume d'air faut-il pour brûler complètement 10 g d'alcool éthylique? Quel volume de gaz carbonique est dégagé?

103. On acétifie 100 l de vin titrant 9° alcoométriques. Quelle masse d'acide acétique est ainsi formée?

104. Calculer le volume d'hydrogène dégagé par action sur 2,3 g de sodium.
a) de l'eau; *b*) de l'alcool éthylique.

105. Par quelles méthodes peut-on préparer le chlorure d'éthyle. Écrire les réactions et justifier leur possibilité pratique.

106. Écrire un enchaînement de réactions permettant de passer de l'éthane à l'acide éthanoïque (acide acétique). Justifier la possibilité de ces réactions en indiquant comment on peut les effectuer. Quelle masse d'acide obtiendrait-on en partant de 100 l d'éthane et en admettant un rendement global de 20 %?

107. Écrire les formules des esters suivants :
nitrate d'éthyle
bromure d'éthyle
nitrite de méthyle
chlorure de méthyle
sulfate de méthyle
oxalate d'éthyle (acide oxalique : $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$)
formiate d'éthyle (acide formique : HCOOH).

108. 1 000 kg de jus de betterave donnent 35 l d'alcool à 95° G. L. Quel est, au minimum, le poids de sucre contenu dans ce jus?

109. Comment pourrait-on concevoir une synthèse totale de l'alcool, en partant des éléments C, H, O?

110. Un moteur d'automobile à 4 cylindres, d'une cylindrée totale égale à 2 l, tournant à 1 800 tours/minute est alimenté avec du méthanol et de l'air. Quelle masse de combustible consomme-t-il par heure de marche si le réglage est fait pour que la combustion soit complète? L'admission se fait à la pression atmosphérique et à la température de + 55° C.
Densité du méthanol : 0,8. Une approximation de 10 % dans le résultat est suffisante.

111. Écrire les formules développées des butanols ($C_4H_{10}O$) et des pentanols ($C_5H_{12}O$); Ce sont des alcools saturés.

112. On enflamme, dans le cylindre d'un moteur, un mélange de vapeur d'alcool éthylique avec 15 fois son volume d'air atmosphérique, à 50°.
1° Quels seront les produits de combustion?
2° En supposant cette combustion complète, quelle sera la température atteinte par les gaz restants : 1 g d'alcool dégage en brûlant complètement 7 calories-kilogrammes. La chaleur spécifique moléculaire des gaz est prise égale à 7 calories-grammes pour tous les gaz et à toutes les températures. L'air atmosphérique renferme 1 vol. d'oxygène pour 4 vol. d'azote.
C = 12, O = 16.
(*Toulouse. M. E. extrait.*)

PROBLÈMES

18. Par combustion de 0,244 g d'une substance organique composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène on a obtenu 0,581 g d'anhydride carbonique et 0,297 g d'eau. D'autre part, une mesure sommaire a montré que la densité de vapeur de la substance est comprise entre 2,1 et 2,6. On demande :

1° la formule moléculaire de la substance;

2° les formules développées et les fonctions chimiques de toutes les substances isomères admettant la même formule moléculaire.

(*Paris. M. E.*)

19. On dose le carbone et l'hydrogène d'un composé liquide organique non azoté. Faire le schéma de l'appareil utilisé.

L'analyse de 2,5 g du composé a fourni 5,5 g de gaz carbonique et 3 g d'eau. La densité de la vapeur du composé est voisine de 2,1. Quelle est la formule brute du corps? Quelles formules développées peut-on lui attribuer?

En faisant agir du sodium sur 12 g du liquide, on obtient un dégagement de 2,24 l d'hydrogène D'autre part, l'oxydation ménagée d'une molécule-gramme du composé donne une molécule-gramme d'acide. Quelle est, parmi les formules développées précédentes, celle qui convient au composé considéré?

Comment pourrait-on encore opérer pour trouver la formule développée qui convient?

(*Lyon. M. E.*)

20. On chauffe 50 g d'alcool éthylique avec la quantité convenable d'acide sulfurique : l'alcool est totalement transformé, partie en éthylène, partie en éther-oxyde; on recueille séparément ces deux derniers corps.

L'éthylène est brûlé à l'air; le poids de l'eau recueilli dans la combustion est de 15 g.

1° Quel est le volume d'éthylène obtenu dans la réaction de l'alcool sur l'acide, mesuré à 20° et sous la pression de 760 mm de mercure?

2° Quelle est la fraction de l'alcool employé qui a été transformé en éthylène?

3° Quelle serait, à $\frac{1}{100}$ de degré près, la température de solidification du liquide formé en dissolvant, dans 1 l d'eau pure à 4°, l'éther obtenu dans la réaction précédente?

La constante k d'abaissement moléculaire pour l'eau est 1 850

$$\mathbf{C} = 12 \qquad \mathbf{H} = 1 \qquad \mathbf{O} = 16.$$

(*Montpellier. M. E.*)

CHAPITRE XII

ALDÉHYDE ACÉTIQUE CH_3CHO

129. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

1. CONSTANTES PHYSIQUES. — L'aldéhyde acétique, ou *éthanal*, est un liquide *mobile*, *incolore*, à odeur caractéristique de *pomme*, de *densité* 0,78.

Son point d'ébullition est + 21°; il est donc *très volatil*; ses vapeurs, lourdes, irritent les yeux.

L'éthanal est *soluble en toutes proportions* dans l'eau et livré, souvent, dans le commerce, sous forme de solution; il est également très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

2. STRUCTURE ET STABILITÉ. — L'analyse organique et la mesure de la masse molaire conduisent à la formule moléculaire

$$C_2H_4O.$$

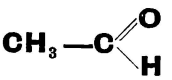
La figure 140 représente, schématisée, la molécule d'éthanal; elle comporte :

— un groupement *méthyle* :

— un atome d'hydrogène *isolé*;

— un atome d'oxygène *uni par une liaison double* à un des atomes de carbone.

Nous adopterons comme formule semi-développée :



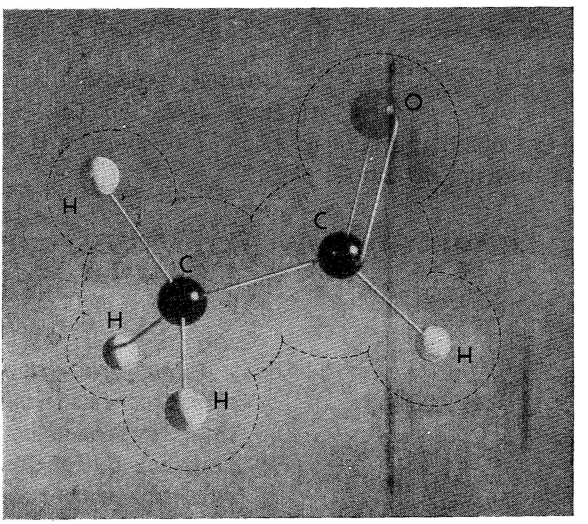


FIG. 140. — *Image de la molécule d'aldéhyde acétique (éthanal).*

L'éthanal, relativement *assez stable*, peut être porté sans décomposition à une température voisine de 200 °C. Dans certaines conditions, même, au lieu d'une décomposition, on observe des polymérisations qui seront rattachées aux propriétés chimiques.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

130. ACTION DE L'OXYGÈNE.

a) COMBUSTION. — L'aldéhyde acétique est combustible, difficilement à l'état liquide, plus facilement à l'état de vapeur (fig. 141). La combustion complète, qui produit une *flamme bleue, chaude*, s'écrit :

$$CH_3CHO + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

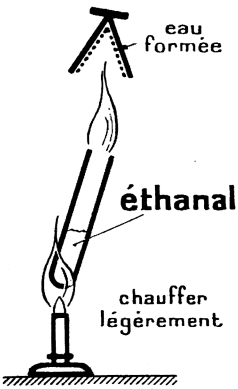


FIG. 141. — *Combustion de l'éthanal.*

b) OXYDATION MÉNAGÉE. — Avec l'éthanal il est possible de répéter l'expérience classique de la *lampe sans flamme* (fig. 142). Le platine catalyse la transformation de l'aldéhyde en acide acétique.

$$CH_3CHO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{acide acétique.}}{CH_3CO_2H.}$$

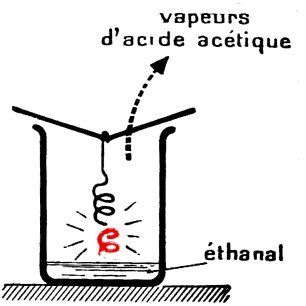


FIG. 142. — *Lampe sans flamme.*

Une telle oxydation, sans destruction de la molécule, s'opère très lentement quand on laisse l'aldéhyde au contact de l'air. Elle peut être rapide en présence de noir de platine.

131. ACTION DES OXYDANTS. PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DE L'ÉTHANAL.

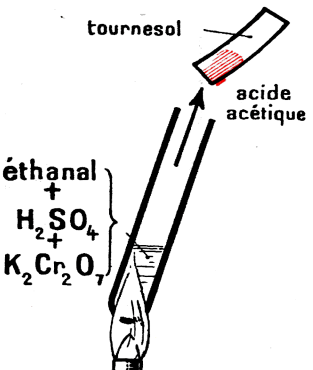


FIG. 143. — *Oxydation de l'éthanal.*

a) OXYDANTS ÉNERGIQUES.

L'*anhydride chromique* CrO_3, le *mélange sulfochromique* (acide sulfurique et bichromate de potassium), le *permanganate de potassium* oxydent vivement l'éthanal, quelquefois avec inflammation; les réactions ont lieu aisément à froid.

Avec le mélange sulfochromique, à température modérée, il se forme de l'acide acétique. En chauffant à 120° on libère l'acide à l'état de vapeurs qui font virer au rouge le tournesol, pendant que la liqueur se colore en *vert* (passage de Cr^{+7} de l'ion $Cr_2O_7^{--}$ à Cr^{+3} des *sels de chrome*) (fig. 143).

Avec le permanganate de potassium, additionné de potasse, on observe, à froid, une coloration brune ou un précipité brun de bioxyde de manganèse (fig. 144).

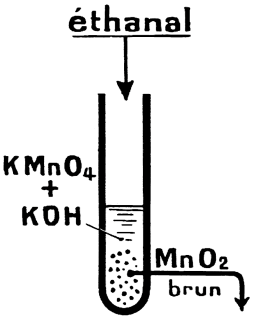


FIG. 144. — *Oxydation de l'éthanal.*

b) LIQUEUR DE FEHLING.

La *liqueur de Fehling* est obtenue en mélangeant trois solutions : *sulfate de cuivre, acide tartrique, soude.*

Si on mélangeait seulement le sulfate de cuivre et la soude, on formerait un précipité d'hydroxyde cuivrique $Cu(OH)_2$. L'acide tartrique ajouté empêche la précipitation, en permettant l'obtention d'un complexe cuivrique dans lequel l'ion cuivrique Cu^{++} subsiste en solution, même en milieu alcalin. La liqueur a une coloration bleue foncée.

Chauffons quelques centimètres cubes de liqueur de Fehling avec une solution concentrée d'éthanal; la couleur vire au verdâtre; puis apparaît un *précipité rouge orangé* d'**oxyde cuivreux** Cu_2O (fig. 145).

On peut interpréter de la façon suivante : la liqueur de Fehling est, en somme, assimilable à une « solution » d'hydroxyde cuivrique $Cu(OH)_2$. Celui-ci cède de l'oxygène et de l'eau :

$$\underset{\text{liqueur de Fehling}}{[2\,Cu(OH)_2]} \longrightarrow 2\,H_2O + \underset{\text{rouge.}\downarrow}{Cu_2O} + O.$$

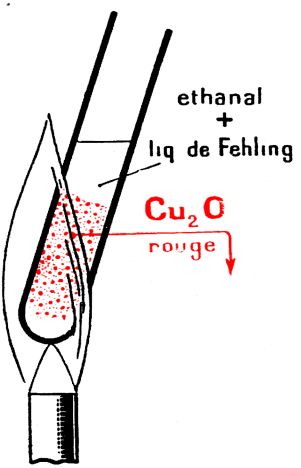


FIG. 145. — *Réduction de la liqueur de Fehling.*

L'oxygène transforme l'éthanal en acide acétique que neutralise l'excès de soude contenu dans la solution.

c) NITRATE D'ARGENT AMMONIACAL.

On obtient le nitrate d'argent ammoniacal comme il a été dit au paragraphe 108; il contient, sous forme d'un complexe, l'ion Ag^+ qui reste en solution, même en milieu basique.

Dans un ballon bien propre, on prépare du nitrate d'argent ammoniacal; on ajoute de l'éthanal et on chauffe doucement. Un *précipité brillant d'argent* se forme sur les parois du verre (fig. 146).

On peut donner l'interprétation suivante :

Le nitrate d'argent ammoniacal contient, sous forme de composé complexe, de l'hydroxyde d'argent non précipité : **AgOH**. Celui-ci cède de l'oxygène et de l'eau :

$$\underset{\text{du nitrate d'argent ammoniacal.}}{[2\,AgOH]} \longrightarrow 2\,\underset{\downarrow}{Ag} + H_2O + O.$$

L'oxygène oxyde l'éthanal en acide acétique, neutralisé par l'excès d'ammoniaque. La réaction pourrait servir à l'argenture du verre. On préfère cependant remplacer

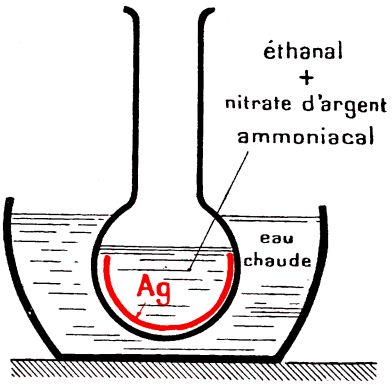


FIG. 146. — *Réduction du nitrate d'argent ammoniacal.*

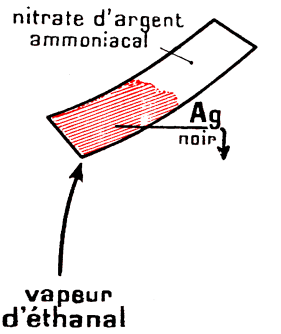


FIG. 147.

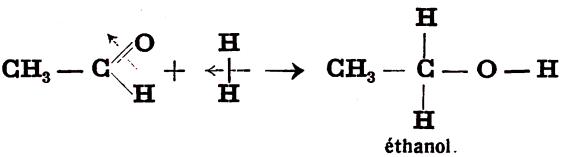
l'éthanal par l'aldéhyde formique (formol) qui donne, plus régulièrement, de meilleurs résultats.

En recevant des vapeurs d'éthanal sur un papier filtre imbibé de nitrate d'argent ammoniacal, le papier noircit par dépôt d'*argent* pulvérulent; c'est un caractère analytique commode (fig. 147).

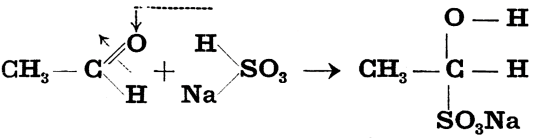
En conclusion : *l'éthanal est donc un* ***assez bon réducteur;*** *son oxydation ménagée conduit à l'acide acétique.*

132. RÉACTIONS D'ADDITION. — La double liaison entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène : $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$ permet d'interpréter quelques réactions d'addition importantes :

a) HYDROGÈNE. — L'hydrogène naissant, ou l'hydrogène moléculaire, en présence de nickel, se fixe sur l'aldéhyde acétique; on obtient l'*éthanol* :



b) SULFITE MONOSODIQUE. — Dans l'éthanal fraîchement préparé et refroidi à 0°C, versons une solution concentrée de sulfite monosodique $NaHSO_3$; un précipité cristallin apparaît (fig. 148) :



aldéhyde bisulfitique.

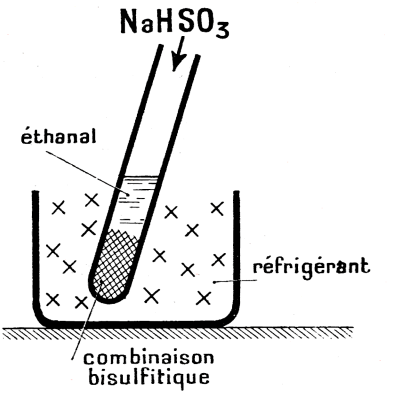


FIG. 148.

L'*aldéhyde bisulfitique*, solide et insoluble à froid, peut être isolé et purifié. Il est détruit par les bases et les acides en régénérant l'éthanal; il peut donc servir à sa purification ou à son extraction dans les mélanges qui le contiennent.

c) RÉACTIF DE SCHIFF (fig. 149). — Ce réactif est obtenu en traitant une solution aqueuse d'un colorant rouge, la fuchsine, par le gaz sulfureux en quantité juste suffisante pour la décolorer (1). La fuchsine s'unit, en effet, au gaz sulfureux pour donner un corps complexe, incolore.

Si, dans la fuchsine juste décolorée, on verse quelques gouttes d'éthanal, une coloration rouge-violacé apparaît; on peut admettre que l'aldéhyde détruit le composé incolore en s'unissant à l'acide sulfureux par une réaction d'addition comparable à la précédente, effectuée avec le sulfite monosodique, et que, par suite, la coloration de la fuchsine reparaît. La réaction est *très sensible*; le réactif de Schiff sert à déceler des traces d'éthanal.

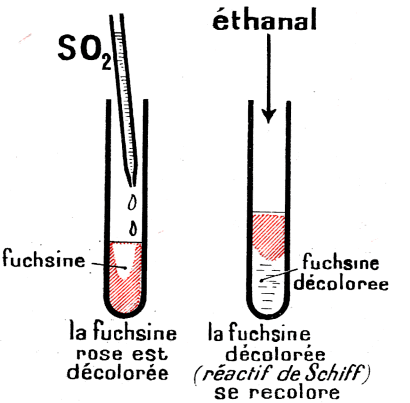


FIG. 149. — *L'éthanal rosit le réactif de Schiff.*

133. RÉACTIONS DE SUBSTITUTION.

Le chlore ou les chlorurants, tels le pentachlorure de phosphore PCl_5 réagissent sur l'éthanal, par des réactions de substitution qui portent, suivant les conditions expérimentales :

a) sur l'hydrogène isolé; on obtient le *chlorure d'acétyle :* $CH_3-C(=O)-Cl$;

(1) On peut aussi opérer cette décoloration par un mélange de *sulfite sodique* et d'*acide chlorhydrique*, ce qui dégage l'anhydride sulfureux.

b) sur l'oxygène; on obtient un *dichloroéthane :* $CH_3 - C\begin{matrix}Cl_2\\H\end{matrix}$;

c) sur les atomes d'hydrogène du groupement méthyle; on peut former :

$CH_2Cl - CHO$ *aldéhyde monochloré*
$CHCl_2 - CHO$ *aldéhyde dichloré*
$CCl_3 - CHO$ *aldéhyde trichloré*, ou **chloral.**

Ce dernier dérivé est important; on l'obtient, en envoyant un courant de chlore dans l'aldéhyde refroidi, suivant la réaction :

$$3\,Cl_2 + CH_3CHO \longrightarrow 3\,HCl + \underset{\text{chloral.}}{CCl_3 - CHO}.$$

Par action sur l'eau le chloral donne un hydrate utilisé en médecine comme calmant ou hypnotique; il peut, sous l'action d'une base, donner du *chloroforme :*

$$2\,CCl_3\,CHO + Ca\,(OH)_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{formiate de}\\\text{calcium}}}{Ca\,(HCO_2)_2} + \underset{\text{chloroforme.}}{2\,CHCl_3}.$$

Ses propriétés médicales sont sans doute liées au milieu basique du sang.

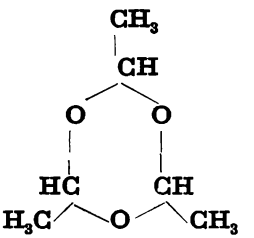
Ainsi l'éthanal se caractérise par des *possibilités* de ***substitution des halogènes;*** particulièrement importantes sur le *groupement méthyle* CH_3.

134. POLYMÉRISATION.

a) PARALDÉHYDE ET MÉTALDÉHYDE. — A température ordinaire, en présence de traces d'acides forts (HCl), l'aldéhyde acétique se polymérise en un corps liquide, bouillant à + 124 °C, solidifié à + 12° C, le **paraldéhyde,** qui est un *trimère* $[CH_3CHO]_3$

A base température (— 10 °C), un courant de gaz chlorhydrique traversant l'éthanal y forme un produit solide blanc, qui se sublime à + 112 °C, le **métaldéhyde**, polymère, de formule $[CH_3CHO]_n$, **n** étant probablement égal à 3.

Le paraldéhyde et le métaldéhyde, qui ne présentent pas les propriétés générales de l'éthanal, ne doivent pas avoir la même structure moléculaire; on leur attribue une formule cyclique, à squelette hexagonal pour le paraldéhyde :



dans laquelle, en particulier, la double liaison $-C\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}$ de l'aldéhyde a disparu. Chauffés, en présence d'acides ou non (fig. 150), les deux polymères se détruisent et régénèrent l'éthanal.

Le métaldéhyde, qui brûle sans résidu avec une flamme très chaude, est vendu dans le commerce en plaquettes solides, sous le nom de *méta* (improprement : alcool solidifié), pour alimenter certains réchauds légers portatifs.

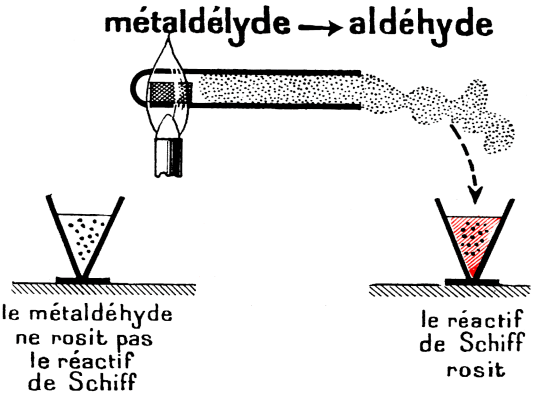
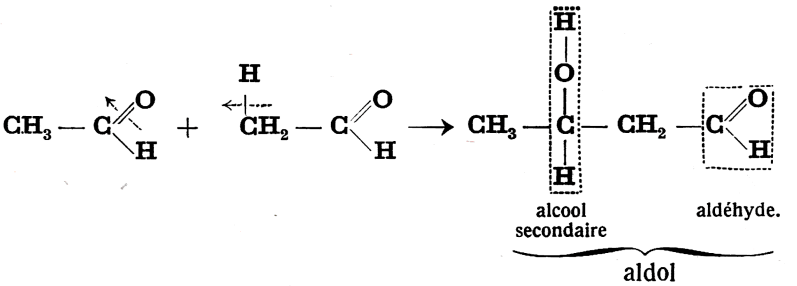


FIG. 150. — *Transformation du métaldéhyde en aldéhyde.*

b) ALDOL. — En milieu basique, deux molécules d'éthanal subissent une transposition qui produit un dimère, composé à la fois aldéhyde et l'alcool secondaire, **aldol**



Une telle aldolisation donne d'ailleurs d'autres polymères. L'aldol, par déshydratation interne sur sa fonction alcool, conduit à un aldéhyde éthylénique, l'aldéhyde crotonique.

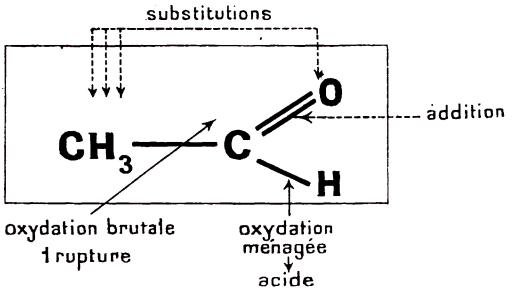
En résumé,

l'éthanal présente des propriétés chimiques bien différenciées :

— *par le radical méthyle,* ***il se rapproche des composés saturés*** *(substitutions);*

— *par le radical fonctionnel* $-C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup H}$, *il apparaît comme un* ***composé de transition*** *entre l'alcool éthylique, qu'il donne par hydrogénation, et l'acide acétique, qu'il donne par oxydation ménagée.*

En localisant les interventions réactionnelles, le schéma suivant en résume les principaux caractères :



PRÉPARATION

135. AU LABORATOIRE. — L'éthanal est un produit industriel qu'on ne prépare plus beaucoup au laboratoire. Autrefois on l'obtenait en partant de l'alcool éthylique auquel on enlevait de l'hydrogène (ALcool DÉSHYDrogéné a donné : *Aldéhyde*). On opérait : soit par *déshydrogénation* catalytique, sur le **cuivre,** soit par *oxydation ménagée*, généralement en utilisant le mélange sulfo-chromique.

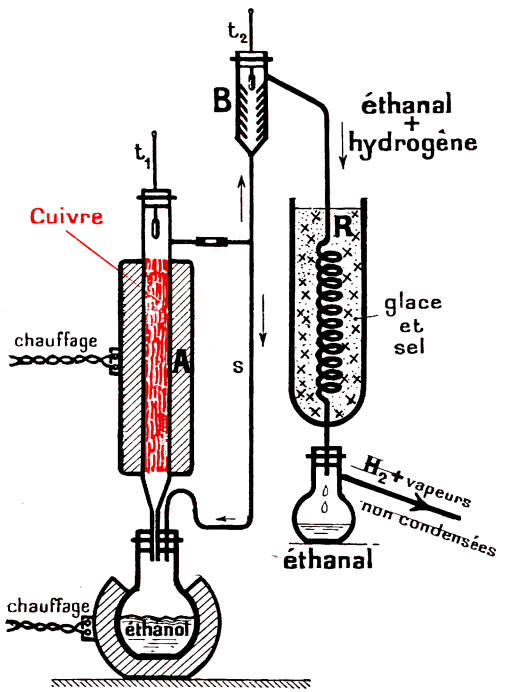


FIG. 151. — *Une préparation de l'éthanal au laboratoire.*

La figure 151 représente un appareillage destiné au premier de ces deux procédés. L'éthanol, chauffé dans un ballon, est régulièrement vaporisé et traverse un tube vertical **A** contenant du cuivre en copeaux, maintenu à une température comprise entre 250 °C et 300 °C; il se produit la réaction :

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow \overset{\uparrow}{H_2} + \overset{\uparrow}{CH_3CHO}$$

éthanal.

L'éthanal et l'hydrogène sortent de la colonne avec de l'alcool qui n'a pas réagi. Ce dernier est condensé dans un tube à pointes **B** et retourne au ballon par le tube à siphon **s**; les vapeurs d'aldéhyde se condensent dans un serpentin **R** énergiquement refroidi (glace et sel); l'hydrogène est évacué à l'extérieur. Deux thermomètres t_1, t_2 contrôlent les températures.

136. PRÉPARATION INDUSTRIELLE (fig. 152). Elle s'effectue aujourd'hui par *hydratation catalytique de l'acétylène* en présence de sels mercuriques :

$$\underset{\text{acétylène}}{C_2H_2} + H_2O \xrightarrow{\text{[sels mercuriques]}} \underset{\text{éthanal.}}{C_2H_4O.}$$

L'acétylène sous faible pression est envoyé, par une rampe perforée, dans une cuve contenant une solution de sulfate mercurique. Une agitation énergique favorise la réaction. Le courant gazeux entraîne l'aldéhyde formé que l'on condense par un réfrigérant extérieur plongeant dans un mélange de saumure et de glace. L'acétylène qui n'a pas été transformé est « recyclé », c'est-à-dire renvoyé à l'entrée de la cuve qu'il doit traverser de nouveau.

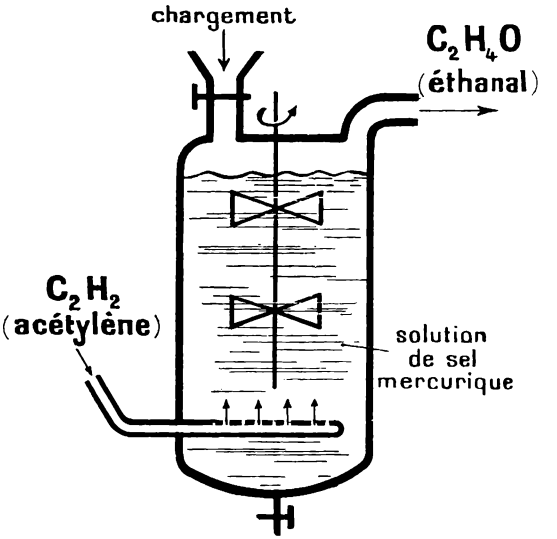
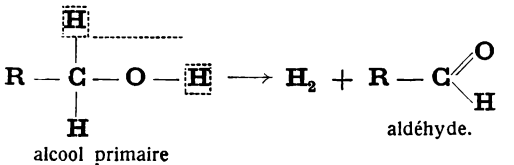


FIG. 152. — *Préparation industrielle de l'éthanal par hydratation de l'acétylène.*

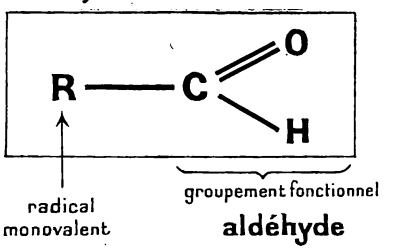
FONCTION ALDÉHYDE

137. L'éthanal est le type d'une série de corps organiques appelés ***aldéhydes.***

Un aldéhyde dérive d'un *alcool primaire* par déshydrogénation, ce qui permet de fixer le groupement fonctionnel de la série :



La formule générale des aldéhydes est donc :



Les aldéhydes présentent, plus ou moins accusées, des propriétés chimiques analogues à celles de l'éthanal :

a) Ils sont *combustibles*, et, par oxydation totale, donnent du gaz carbonique et de la vapeur d'eau;

b) Par *oxydation ménagée*, ils donnent l'acide de même condensation en carbone;

c) Ce sont des ***réducteurs :*** ils réduisent, en particulier, la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

d) Ils se prêtent à des réactions d'*addition* (combinaisons bisulfitiques) et colorent en rose le *réactif de Schiff*.

e) Ils subissent des *substitutions* par le chlore.

f) Ils se *polymérisent* assez facilement.

138. PRINCIPAUX TERMES. — Les aldéhydes tirent leur nom de l'alcool qui leur a donné naissance; on change seulement la terminaison : **.... *ol*** devient **.... *al.***

Il existe des aldéhydes saturés (.... *anal*) et d'autres non saturés (... *énal*, ... *ynal*).

Méthanal : H — CHO. — Dérivé du méthanol; encore appelé aldéhyde formique ou *formol*. C'est un gaz à odeur piquante qui se liquéfie à — 21 °C. Sa solution (formol commercial) est un puissant antiseptique. Il sert à l'argenture des glaces, et à la fabrication d'importantes matières plastiques : *résines urée-formol* (*et aminoplastes*), *phénoplastes* (§ 203).

Éthanal : $CH_3 - CHO$.

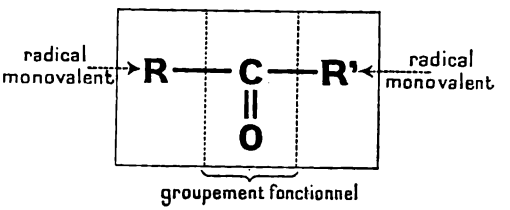
Propénal : $CH_2 = CH - CHO$, ou **acroléine,** formé lors de la décomposition des corps gras par la chaleur.

139. EXISTENCE DE LA FONCTION CÉTONE.

Nous avons vu que les *aldéhydes* dérivaient des alcools *primaires* par déshydrogénation (ou oxydation ménagée). La déshydrogénation (ou l'oxydation ménagée) des alcools *secondaires* conduit à une catégorie de corps organiques appelés ***cétones***

$$\underset{\text{alcool secondaire}}{R - CHOH - R'} \longrightarrow H_2 + \underset{\text{cétone}}{R - CO - R'}.$$

La formule générale des cétones est donc:



cétone

Les cétones offrent certaines **analogies avec les aldéhydes** : *oxydation complète, additions substitutions, condensations.*

Toutefois elles présentent également, avec les aldéhydes, d'**importantes différences** :

a) elles sont douées généralement d'un *pouvoir dissolvant* étendu;

b) elles ne subissent pas *d'oxydation ménagée sans rupture*, et, de ce fait, ne réduisent pas la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal;

c) leur *polymérisation est moins aisée* que celle des aldéhydes.

Le terme le plus important est la ***propanone $CH_3 — CO — CH_3$.*** Ce corps, très répandu, est nommé habituellement *acétone*. C'est actuellement un liquide organique de très grande importance que l'industrie emploie comme **dissolvant, agent de synthèses,** matière première dans la fabrication des **plastiques** (*plexiglas*, v. p. 331).

EXERCICES

113. Quel volume d'oxygène faut-il pour brûler 1 g d'aldéhyde acétique?

114. Une « lampe sans flamme » garnie de 10 g d'éthanal fonctionne jusqu'à épuisement du liquide. Quel volume d'air a participé à la réaction?

115. Quelle masse de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) faut-il pour transformer 10 g d'éthanal en acide acétique?

116. On a préparé une liqueur de Fehling en partant de 5 g de sulfate de cuivre cristallisé ($CuSO_4$, 5 H_2O). Quelle masse d'éthanal peut-on oxyder avec cette liqueur? Quel est la masse du précipité obtenu?

117. Quel volume de gaz carbonique dégage la combustion de 5 g de « méta »?

118. On désire, partant de 21,3 g de chlore, préparer du chloroforme en faisant intervenir l'éthanal. Ecrire les réactions et calculer, en admettant un rendement de 70 %, la masse de chloroforme obtenue.

119. Dans un tube contenant du cuivre chauffé, on fait passer, assez lentement pour que les réactions soient complètes, un mélange d'alcool méthylique et d'alcool éthylique vaporisés, de masse totale 1 g. A la suite du tube on condense, à 0° C, un liquide qui, traité par la liqueur de Fehling, donne un précipité de masse 1,43 g. Déterminer la proportion des deux alcools dans le mélange initial.

PROBLÈMES

21. On veut établir la formule d'un composé organique A liquide formé exclusivement de carbone, hydrogène, oxygène.

— *a*) On pèse 0,438 g de la substance A dans une ampoule que l'on introduit dans un tube à combustion garni d'oxyde de cuivre sec. Les gaz produits à chaud sont envoyés dans des tubes à acide sulfurique concentré dont la masse totale augmente de 0,359 g, puis dans des tubes à potasse dont la masse totale augmente de 0,877 g. On demande d'établir :

1° La composition centésimale de la substance A.

2° La formule brute de A, mise sous la forme $(C_aH_bO_c)_n$ ou a b c sont des entiers premiers entre eux.

— *b*) Pour obtenir n, on détermine le point de congélation commençante d'une solution de 1,2 g de A dans 100 g d'eau. On trouve — 0,48 °C. La constante cryométrique de l'eau est 1 800.

1° Quelle est la valeur de n?

2° Sachant que la substance A peut réduire le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling, quelle est la formule développée qui lui convient? Existe-t-il des isomères?

3° On fait une oxydation ménagée de A par le mélange chromique; qu'obtient-on?

4° On fait agir sur A de l'hydrogène à chaud, en présence de nickel réduit (nickel réduit produit par réduction de son oxyde). Qu'obtient-on?

5° Quel serait l'effet sur A d'un abaissement de température en présence de traces d'acide sulfurique?

22. I. — L'analyse pondérale d'une substance organique formée des éléments carbone, hydrogène, oxygène a porté sur 0,900 g. Le tube absorbeur à potasse accuse une augmentation de masse de 1,320 g et le tube à ponce sulfurique 0,540 g. Peut-on déduire de ces données la formule brute de la substance?

II. — On dissout 5 g de la substance dans 100 g d'eau; la solution ne conduit pas le courant électrique. Un thermomètre, sur lequel on peut effectuer les lectures à 1/100 °C près, plongé dans la solution refroidie, marque + 0,11 °C à l'apparition des premiers cristaux, alors que dans un mélange de glace et d'eau pure il marque + 0,62 °C. Sachant que les pesées sont faites au centigramme près, avec quelle incertitude absolue peut-on connaître la masse molaire du corps étudié? On rappelle qu'un dizième de mole d'un composé quelconque, non électrolyte, dissout dans 1 000 g d'eau, abaisse le point de congélation commençante de celle-ci de 0,185 °C exactement.

III. — Fixer la formule moléculaire de la substance.

IV. — L'étude des propriétés chimiques donne les précisions suivantes :

a) les atomes de carbone forment une chaîne droite sans liaisons multiples.

b) le composé possède une fonction alcool primaire, des fonctions alcool secondaire, une fonction aldéhyde.

Ecrire une formule développée possible en la justifiant.

CHAPITRE XIII

GLUCOSE[1] $C_6H_{12}O_6$

140. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

1. CONSTANTES PHYSIQUES. — Le glucose ou *sucre de raisin* se rencontre en assez grande quantité dans le règne végétal (fruits, jus sucrés).

A l'état pur, il se présente sous forme de petits *cristaux blancs*, opaques, *fondant à* + 146 °C, *très solubles* dans l'eau.

Le glucose commercial, appelé glucose *massé*, est une substance amorphe, de couleur *jaunâtre*, qui se ramollit vers 90° ou 100 °C. *Très soluble* dans l'eau, il constitue les sirops de glucose, à saveur sucrée; son pouvoir sucrant est cependant trois fois plus faible que celui du sucre ordinaire ou saccharose. La concentration d'un sirop de glucose se détermine par une mesure de densité, à l'aide d'aréomètres dits « pèse-sirops »; la densité est toujours supérieure à 1. Le glucose est pratiquement insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Pouvoir rotatoire. — Les solutions aqueuses de glucose ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière (voir *Cours de Physique*). Le pouvoir rotatoire étant proportionnel à l'épaisseur du liquide traversé et à la concentration, on peut mesurer celle-ci à l'aide d'appareils appelés *polarimètres*.

Pour un observateur qui reçoit un rayon de lumière polarisée, la rotation du *demi-*

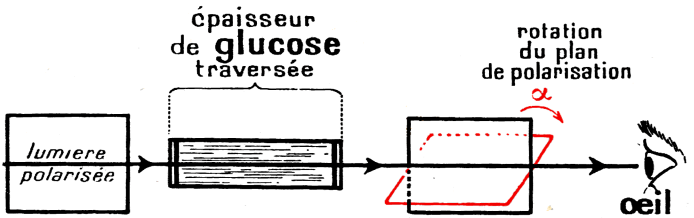


FIG. 153. — *Action d'une solution de glucose sur la lumière polarisée.*

plan supérieur de polarisation a lieu *vers la droite* (fig. 153). On dit que le glucose est **dextrogyre.** Comme il existe une variété de glucose qui, dans les mêmes conditions,

(1) Au seul programme de *Sciences-Expérimentales.*

provoque une rotation à gauche du même demi-plan (glucose lévogyre), le glucose naturel est distingué de son isomère par les appellations :

dextro-glucose
ou *dextrose*
ou ***d — glucose.***

2. *STRUCTURE ET STABILITÉ.*

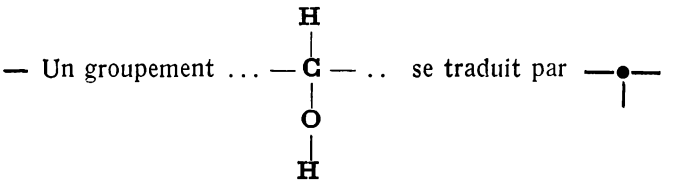
1. Formule développée. — L'analyse organique propose comme formule possible $(CH_2O)_n$; la cryométrie fixe $n = 6$. La formule moléculaire est donc : $C_6H_{12}O_6$. Le glucose est un sucre en C_6 ou *hexose*. L'ensemble des propriétés chimiques permet de reconnaître dans une telle molécule :

5 fonctions alcool
1 fonction aldéhyde.

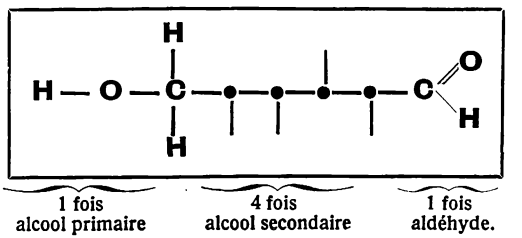
La formule qui s'accorde le mieux avec la plupart des caractères chimiques est :

CH_2OH — CHOH — CHOH — CHOH — CHOH — CHO.

Pour tenir compte de certaines particularités présentées par les groupements — **CHOH** —, il est nécessaire de les représenter en les orientant de deux manières opposés par rapport à la chaîne des 6 atomes de carbone :



Avec ces conventions, la formule la plus satisfaisante devient :



2. *Action de la chaleur.* *Expérience* (fig. 154). — Chauffons du glucose commercial; voici les observations :

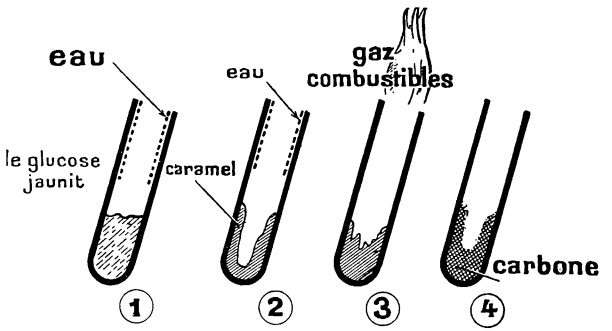


FIG. 154. — *Action de la chaleur sur le glucose.*

(1) *vers* 170° : perte d'eau; il se forme du *glucosanne;*

(2) *vers* 200° : ramollissement et changement de teinte; formation de *caramel;*

(3) *ensuite* : apparition de *gaz combustibles;*

(4) *enfin* : résidu noir, poreux, fin, le *charbon de sucre.*

Le glucose est donc un ***composé peu stable,*** complètement et facilement désorganisé sous l'action de la chaleur.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Le glucose présente à la fois les propriétés des *alcools* et celles des *aldéhydes.*

141. FONCTION PENTOL; ACTION DES ACIDES.

a) Les acides organiques, non oxydants, peuvent, agissant sur le glucose, fournir des esters. L'*acide acétique,* par exemple, donne plusieurs esters acétiques dont l'un (pentaacétique) montre l'existence des 5 fonctions alcool.

b) Les acides minéraux oxydants, comme l'acide *sulfurique* ou l'acide *nitrique* oxydent la fonction aldéhyde et la fonction alcool primaire. L'acide nitrique, en particulier, à chaud, conduit à

l'*acide gluconique* : $CH_2OH-(CHOH)_4-COOH$,

puis à

l'*acide saccharique* : $COOH-(CHOH)_4-COOH$,

enfin, par rupture de la molécule, à

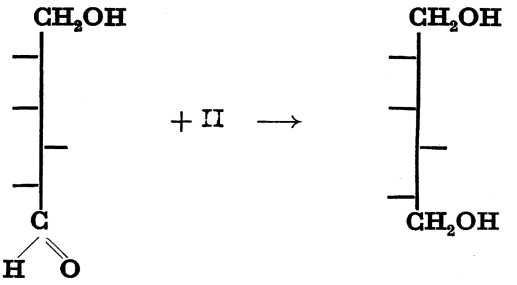
l'*acide oxalique* : $COOH-COOH$

c) Certains acides, agissant à chaud, plus ou moins concentrés, (tels H_2SO_4), peuvent deshydrater le glucose en laissant un résidu comparable au charbon de sucre.

L'action des acides sur le glucose fait réellement apparaître, par des résultats contrôlés, ***5 fonctions alcool,*** *mais elle est, en général, complexe.*

142. PROPRIÉTÉS DUES A LA FONCTION ALDÉHYDE.

a) ACTION DE L'HYDROGÈNE. — L'hydrogène naissant, obtenu dans le milieu réactionnel par action de l'amalgame de sodium sur l'eau, transforme le glucose en un polyalcool (hexol) nommé *sorbitol*, présentant 2 fonctions alcool primaire.



glucose sorbitol.

b) ACTION DES OXYDANTS. — Les oxydants modérés transforment le glucose en *acide gluconique* : $CH_2OH-(CHOH)_4-COOH$, la fonction acide provenant de la fixation d'oxygène sur la fonction aldéhyde.

D'ailleurs le glucose présente les propriétés réductrices habituelles des aldéhydes :

1. Il réduit la liqueur de Fehling (fig. 155) : En chauffant un peu de glucose avec de la liqueur de Fehling, on obtient rapidement le précipité caractéristique, rouge brique, d'oxyde cuivreux Cu_2O. Comme application de cette expérience signalons la recherche et le dosage quantitatif du glucose dans l'urine des diabétiques ; elle peut aussi servir à distinguer les solutions de glucose des solutions de saccharose, sans action sur la liqueur de Fehling.

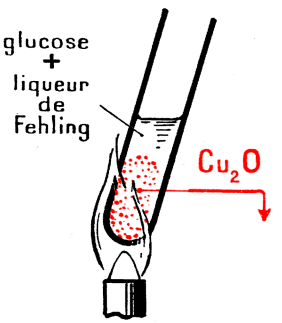


FIG. 155.
Le glucose réduit la liqueur de Fehling.

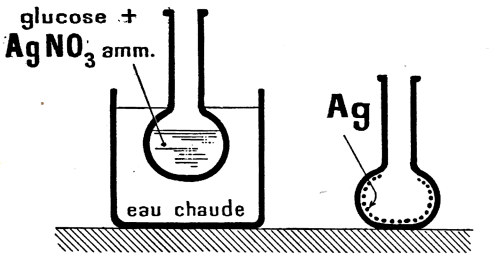


FIG. 156.
Le glucose réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

2. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal (fig. 156). — Un ballon bien propre contenant du glucose et du nitrate d'argent ammoniacal est maintenu à une douce température ; de l'argent miroitant se dépose sur le verre. Le glucose peut être employé à l'*argenture* des glaces.

143. ACTION DES BASES. — A une solution de glucose ajoutons une solution concentrée de soude; la liqueur jaunit. Chauffons modérément (fig. 157); la coloration s'accentue. Chauffons plus fortement une région du liquide; il devient brun. Des transformations complexes s'opèrent, avec formation de plusieurs acides. Ce résultat permet de distinguer le glucose du saccharose, qui ne brunit pas.

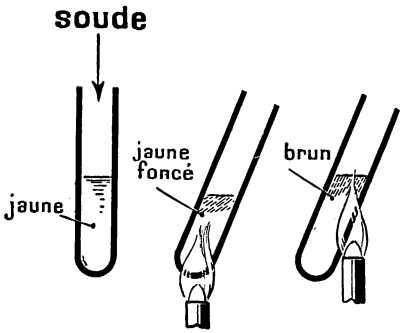


FIG. 157.

144. FERMENTATION. — Le glucose est compris parmi les *sucres fermentescibles* qui peuvent, sous l'influence de certains micro-organismes dits *ferments*, subir une dégradation moléculaire, c'est-à-dire une fragmentation en molécules plus simples. Les produits obtenus sont assez nombreux; ils dépendent de plusieurs facteurs : nature du ferment, nature du milieu où vit ce ferment (corps étrangers additionnés au glucose), conditions expérimentales (température, concentration des solutions).

1. Fermentation alcoolique. — C'est la plus importante; la levure de bière provoque le dédoublement du glucose en éthanol et en gaz carbonique. C'est la réaction fondamentale de l'industrie de l'alcool.

2. Fermentation glycérique. — Si les solutions de glucose sont additionnées de *sulfite de sodium* ou de *carbonate de sodium*, ou encore si elles sont très faiblement acides, il se forme, à côté de produits divers (gaz carbonique, éthanol, acide acétique, acide pyruvique), du ***glycérol*** ou *glycérine*, trialcool dont l'étude est faite au chapitre XVII.

Dans les conditions les plus favorables, 30 % du glucose ont pu être ainsi transformés en glycérol et le procédé a été utilisé industriellement.

3. Beaucoup d'autres types de fermentations ont été réalisés en partant du glucose; on a constaté la formation d'*acétone*, d'*acide pyruvique* (**CH — CO — COOH**), d'*acide succinique* (**COOH — CH_2 — CH_2 — COOH**), d'*acide lactique* (**CH_3 — CHOH — COOH**).

De toutes ces fermentations, la fermentation alcoolique est, de loin, la plus importante.

PRÉPARATION

145. ÉTAT NATUREL. — Le glucose existe soit à l'état libre, soit à l'état d'esters ou *glucosides* dans les végétaux, surtout dans les fruits mûrs. Les *fruits* séchés (figues, pruneaux, raisins....) portent, souvent, sur leur surface, des efflorescences blanches de glucose.

Le *miel* en renferme une forte proportion.

Le *sang* contient habituellement 1 g de glucose par litre, dose qui se conserve constante grâce à un rôle régulateur extrêmement important du foie. Dans les cas de

diabète, le taux peut s'élever jusqu'à quelques grammes par litre. Le rein permet cependant l'élimination d'une partie du glucose en excès, que l'on retrouve dans l'*urine* (jusqu'à 200 g et même 300 g par jour).

146. HYDROLYSE DE L'AMIDON. — L'amidon, retiré des végétaux (fécule de la pomme de terre) répond à la formule $[C_6H_{10}O_5]_n$. Par l'action de l'eau, additionnée de 2 % d'acide sulfurique, l'amidon subit une *hydratation*, assez improprement appelée hydrolyse.

$$\underset{\text{amidon}}{[C_6H_{10}O_5]_n} + n\,H_2O \longrightarrow n\,\underset{\text{glucose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Expérience (fig. 158) : Préparons environ 50 cm³ d'une solution d'acide sulfurique très étendue, à 2 %, et, dans cette solution délayons quelques grammes d'amidon (fécule). Envoyons dans cette bouillie claire ou *lait d'amidon* un courant de vapeur d'eau à une température voisine de 100 °C. Pendant le déroulement de l'expérience, prélevons quelques prises d'essais que nous mettons en contact avec de l'*eau iodée froide* (1).

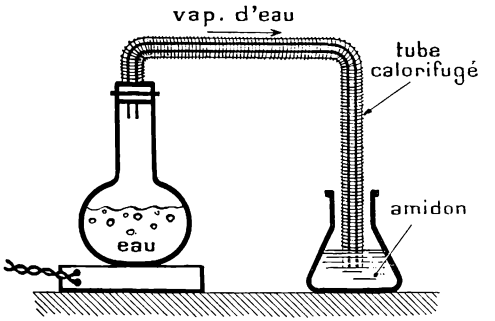


FIG. 158. — *Transformation de l'amidon en glucose.*

Au début, la coloration obtenue est bleue; l'amidon n'est pas encore altéré. Après 10 à 20 minutes la coloration devient rouge : il s'est formée de la *dextrine*. Enfin, après une heure environ, la prise d'essai ne donne plus de coloration : l'amidon a été totalement transformé en glucose.

Industriellement, la réaction s'effectue dans de grands autoclaves chargés avec de l'amidon, de l'eau et un peu d'acide sulfurique (2 à 3 kg pour 1 000 kg d'amidon). La température est amenée à 105° ou 110 °C; la pression s'élève à 3 ou 4 atmosphères et ces conditions sont maintenues pendant deux heures environ. Des prises d'essais avec action sur l'eau iodée suivent l'évolution de l'hydrolyse. Quand la transformation

$$\text{amidon} \longrightarrow \text{dextrine} \longrightarrow \text{glucose}$$

est terminée, on disperse dans le liquide du carbonate de calcium, qui, avec l'acide sulfurique, donne du sulfate de calcium assez peu soluble pour être précipité et décanté. Après filtration on évapore la liqueur et on concentre pour obtenir un *sirop de glucose* qu'un refroidissement transforme en *glucose massé* du commerce. Ce produit contient environ 70 % de glucose, 20 % d'eau, 10 % de dextrine qui, jouant le rôle d'une sorte de colle, maintient les grains agglomérés.

(1) L'eau iodée *bleuit* en présence d'amidon.

147. INVERSION DU SACCHAROSE. — Le saccharose ou sucre de consommation courante a comme formule $C_{12}H_{22}O_{11}$. Par ébullition prolongée avec de l'eau acidulée par un acide fort, il s'hydrate et se dédouble en *glucose et lévulose isomères :*

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{lévulose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Le saccharose est *dextrogyre.* Or, si le glucose est *dextrogyre*, le lévulose, lui, est *lévogyre* et, comme les pouvoirs rotatoires spécifiques sont différents, on observe qu'une solution contenant le même nombre de molécules des deux isomères est *lévogyre.* Aussi, quand le saccharose a subi, en solution, sa transformation totale en glucose et lévulose, le liquide, qui faisait initialement tourner à droite le plan de polarisation de la lumière le fait tourner finalement à gauche; c'est ce qui explique le nom d'**inversion** donné à la réaction de dédoublement.

Pour séparer le glucose du lévulose, on traite leur mélange par l'alcool très concentré qui ne dissout pratiquement que le lévulose (1). On prépare ainsi, au laboratoire, du glucose pur.

148. USAGES DU GLUCOSE. IMPORTANCE BIOLOGIQUE.

Le glucose sert surtout à la *fabrication des sirops sucrés*, son prix étant nettement moins élevé que celui du saccharose. Il sert également à la *fabrication de la bière*, des alcools, et en *confiserie.* ***Son rôle en biologie est fondamental*** : c'est en effet un corps directement assimilable par l'organisme et il est le terme ultime de la digestion des aliments féculents ou sucrés, réalisée par certaines diastases. Ajoutons que son oxydation est à l'origine d'une importante *énergie musculaire* qui assure de nombreuses fonctions vitales.

149. LES GLUCIDES

Les *gulcides* forment une classe très importante de composés organiques comprenant uniquement les éléments *carbone*, *hydrogène*, *oxygène.* Si l'on s'en tient à la composition quantitative, ces substances répondent toutes à la formule générale :

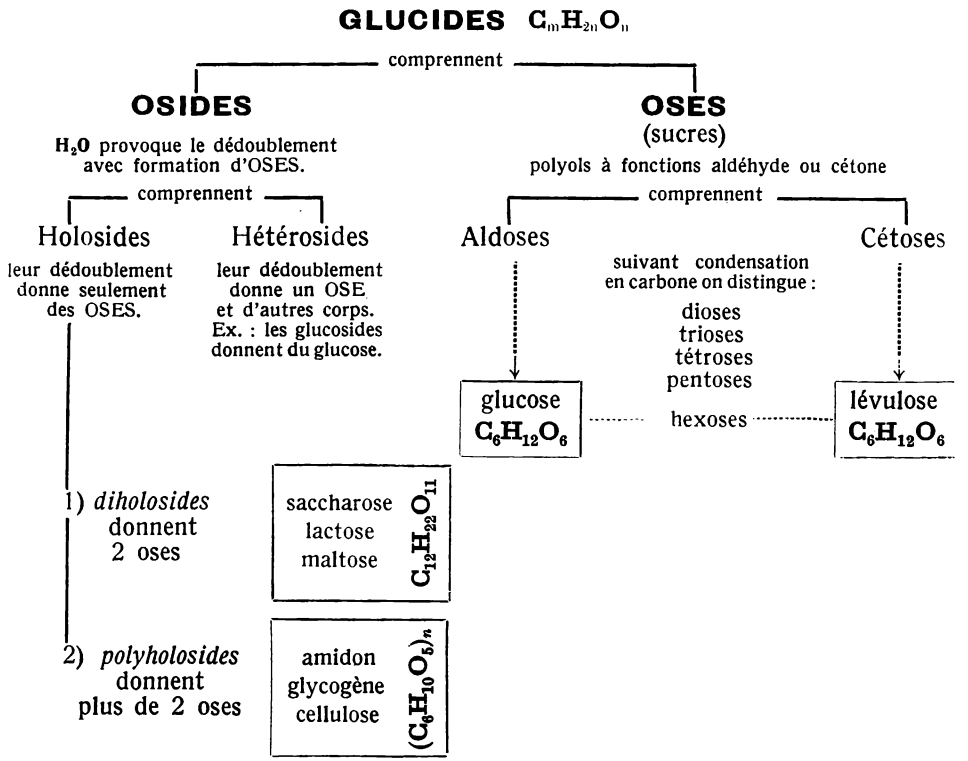
$$C_mH_{2n}O_n$$

qui peut être écrite $C_m[H_2O]_n$. Cela explique le nom d'*hydrates de carbone* qu'on leur donnait autrefois. Ils englobent de nombreux corps à fonctions multiples : *alcools*, *aldéhydes*, *cétones.*

Le tableau suivant permet de classer, parmi les glucides, certaines substances dont le rôle est particulièrement important dans l'industrie et en chimie biologique.

---

(1) C'est aussi un moyen d'extraire le glucose du *miel*, où il est mélangé au lévulose.



On y distingue :

a) les ***oses*** polyalcools à fonctions aldéhydes ou cétones, divisés en *aldoses* et *cétoses* (type : *glucose*);

b) les ***osides***, qui, traités par l'eau se dédoublent en donnant :

a) uniquement des *oses* : ils se nomment alors **holosides** (type *saccharose*);

b) des *oses* et d'autres substances : ce sont les **hétérosides** (type : *populine* du peuplier).

EXERCICES

120. Une solution de glucose, traitée à chaud par la liqueur de Fehling, donne un précipité de masse 1,43 g. Combien de glucose contenait-elle?

121. On veut déposer sur une glace de surface 10 dm² une couche d'argent de 1/50 mm d'épaisseur. Quelle masse de glucose réducteur participera à la réaction?

Densité de l'argent : 10,5.

122. On fait subir la fermentation alcoolique à une solution contenant 180 g de glucose. Le rendement est 95 %. Quel volume de gaz carbonique produira-t-on? Dans quel volume liquide total se fera la fermentation si le titre de la solution alcoolique ne doit pas dépasser 10° G. L.?

123. Quel poids minimum de glucose contenait le jus sucré qui a servi à faire 1 l de vin qui titre 11° G. L.?

124. On dissout dans l'eau 342 g de sucre ordinaire (saccharose). La solution est ensuite longtemps maintenue à l'ébullition. Quand son volume atteint 1 l, on fait un prélèvement de 20 cm³, qui, par l'action de la liqueur de Fehling en excès, laisse déposer un précipité. Isolé et séché ce précipité pèse 0,30 g. Quelle était, au moment du prélèvement, la masse de sucre non interverti (comme le glucose, son isomère le lévulose réduit la liqueur de Fehling, bien que ce soit un cétose)?

125. Quelle masse d'amidon faut-il traiter pour obtenir, avec un rendement de 90 %, 1 t de glucose?

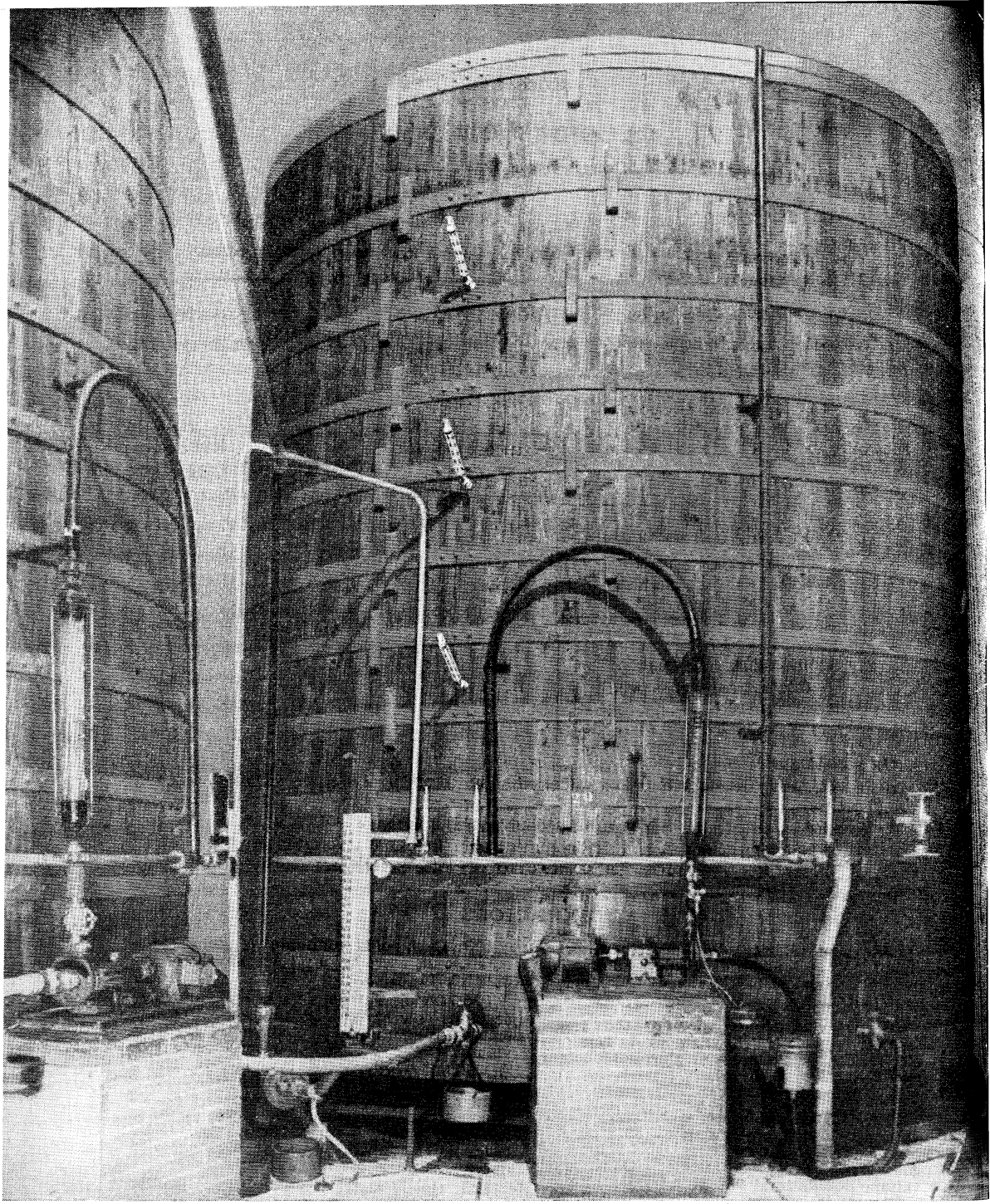


Photo Vinaigreries Dessaux fils.

FIG. 159. — *Cuve pour la fabrication du vinaigre d'alcool. Remarquez les thermomètres pour le contrôle de la température à différents niveaux.*

CHAPITRE XIV

ACIDE ACÉTIQUE CH_3CO_2H

150. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

1. CONSTANTES PHYSIQUES. — L'acide acétique ou *éthanoïque* est ordinairement un *liquide incolore, mobile, à forte odeur* suffocante.

Sa *densité, à* 0°, *est* 1,08. Son point d'ébullition est + 118 °C et son point de fusion + 16,5 °C. Selon la température ambiante on devrait donc le voir tantôt liquide, tantôt solide, mais il reste très facilement en *surfusion.*

Expérience : Plongeons dans un mélange réfrigérant de glace pilée et de sel marin un tube à essais sec, contenant de l'acide acétique dit « *glacial* »; il se prend aussitôt en *masse cristalline.* Avec une solution, même très concentrée, du même acide la solidification ne se produit pas; le point de solidification commençante est fortement abaissé. On dispose là d'un moyen de reconnaître l'acide pratiquement pur, qui est appelé, commercialement, acide « *cristallisable* ».

L'acide acétique est *soluble dans l'eau en toutes proportions;* ses solutions aqueuses étendues ont la saveur aigrelette du vinaigre; le vinaigre contient d'ailleurs de 6 à 8 % de cet acide. Il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther.

C'est un *très bon dissolvant* (soufre, phosphore, camphre, résines, albumine,...). Comme son point de fusion est très accessible il est souvent utilisé en cryométrie.

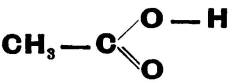
L'acide acétique pur est *très corrosif;* ses brûlures peuvent être dangereuses.

2. STRUCTURE ET STABILITÉ. — Une formule brute proposée par l'analyse élémentaire est $[CH_2O]_n$. L'étude des solutions, par ébulliométrie et cryométrie, conduit à considérer que l'acide acétique est formé de *mélanges* de *molécules différentes :* $[CH_2O]_2$ *et* $[CH_2O]_4$. Il faut s'adresser à l'ensemble des propriétés physiques et chimiques pour

préciser que le groupement fondamental d'atomes aux caractères spécifiques est $[CH_2O]_2$ ou

$$C_2H_4O_2.$$

La formule de structure répond au schéma de la figure 160 et nous adopterons comme formule développée plane :



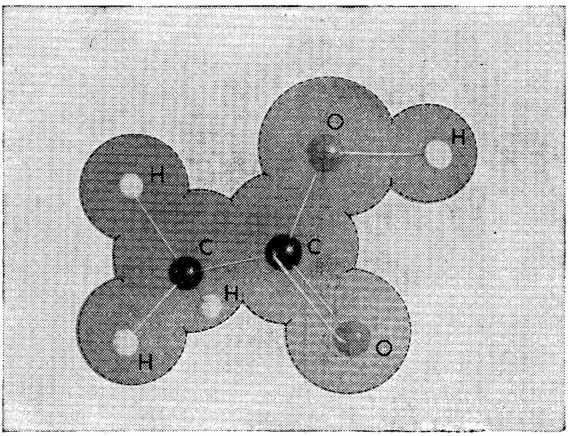


FIG. 160. — *Modèle de la molécule d'acide acétique.*

Sous l'influence d'une élévation de température, l'acide acétique subit une décomposition qui peut affecter deux formes particulières :

a) vers 450 °C, en présence d'oxyde de zinc, ou d'alumine, il se forme de l'acétone :

$$\begin{matrix} CH_3 - CO\boxed{OH} \\ CH_3 - \boxed{COO}H \end{matrix} \longrightarrow \overrightarrow{CO_2} + \overrightarrow{H_2O} + \underbrace{CH_3 - CO - CH_3}_{\text{acétone.}}$$

b) au-dessus de 600 °C, il y a dégagement de méthane :

$$CH_3 - \boxed{COO}H \longrightarrow \overrightarrow{CO_2} + \underbrace{\overrightarrow{CH_4}}_{\text{méthane.}}$$

En présence de thorine, ou de nickel, cette production de méthane commence dès 200 °C.

Comme la majorité des corps organiques, l'*acide acétique n'est donc pas un composé très stable.*

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

L'acide acétique présente deux groupes de propriétés chimiques :

1° Par la constitution de sa molécule, il offre les caractères classiques des composés organiques dus :

α) au *groupement* ***méthyle*** $-CH_3$ saturé;

β) au *groupement* ***carbonyle*** $>C=O$.

2° Il possède une ***fonction acide***, qui le rapproche assez nettement des acides minéraux.

141. ACTION DE L'OXYGÈNE. — A l'état de *vapeur*, l'acide acétique est combustible. On le montre aisément en maintenant à l'ébullition l'acide pur ou une solution très concentrée. Si on présente une flamme à l'orifice du tube à essais (fig. 161), les vapeurs brûlent avec un large panache de flamme bleuâtre. La combustion, complète, donne du gaz carbonique et de l'eau :

$$C_2H_4O_2 + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

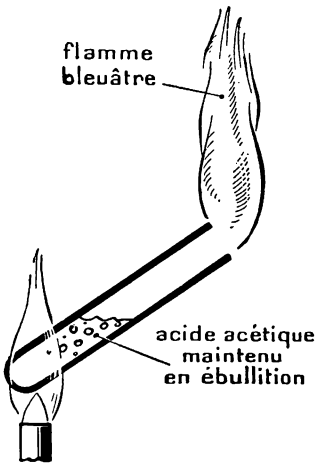


FIG. 161. — *Combustion dans l'air des vapeurs d'acide acétique.*

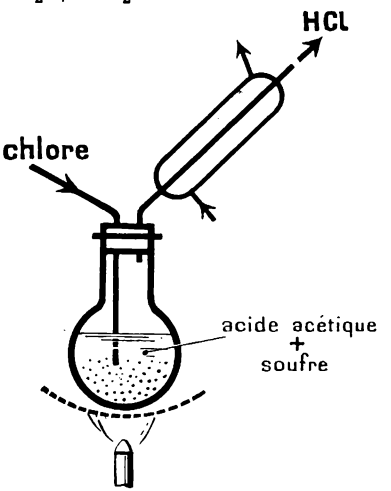


FIG. 162. — *Action du chlore sur l'acide acétique.*

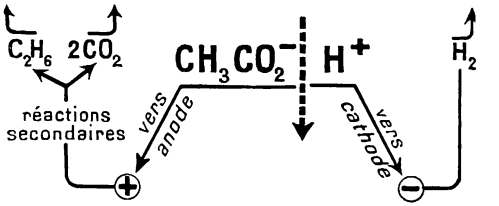
152. ACTION DU CHLORE (fig. 162). — Si l'on envoie du chlore dans l'acide acétique bouillant, additionné d'un peu de soufre qui catalyse la réaction, il se produit un dégagement d'acide chlorhydrique, et, par refroidissement, on obtient dans le ballon une masse solide, répondant à la formule CH_2ClCO_2H. La réaction, une substitution, s'écrit :

$$CH_3CO_2H + Cl_2 \longrightarrow \overrightarrow{HCl} + \underset{\text{acide monochloracétique.}}{CH_2Cl\,CO_2H}.$$

En modifiant les conditions expérimentales on peut obtenir deux autres dérivés : $CHCl_2CO_2H$ (acide *dichloracétique*) et CCl_3CO_2H (acide *trichloracétique*), L'expérience n'a jamais pu, par cette méthode, introduire plus de 3 atomes de chlore dans une molécule d'acide. Elle justifie la mise en évidence, dans la formule développée, du groupement **méthyl** CH_3 dont on sait que les 3 atomes d'hydrogène sont substituables directement.

153. FONCTION ACIDE. — L'acide acétique présente les caractères dont l'ensemble constitue la fonction acide (voir *Cours de Chimie* de Première) :

1. Électrolyse. — Une solution acétique permet le passage du courant. A la cathode on recueille de l'hydrogène; à l'anode, un mélange d'éthane et de gaz carbonique. Ce résultat expérimental est bien interprété à partir de la formule développée.



Les dégagements gazeux mentionnés correspondant à la décomposition de $2\,CH_3CO_2H$, mais les réactions peuvent être en réalité plus complexes.

Les ion H^+ de la solution proviennent d'un *seul atome* sur les quatre que contient la molécule. L'étude des sels le confirme : l'*acide acétique est un* ***monoacide.***

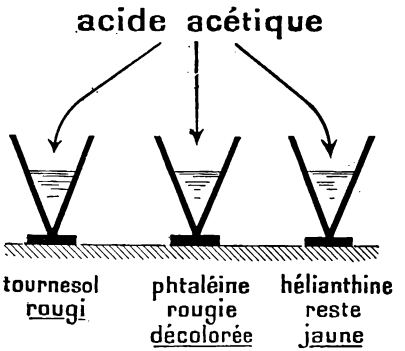


FIG. 163.

Par la mesure de sa conductivité électrique, on a pu classer l'acide acétique dans la hiérarchie des acides; c'est un *acide* ***faible.***

2. Indicateurs colorés. (fig. 163). — Une solution d'acide acétique *très étendue*

rougit le *tournesol* sensible;
décolore la phtaléine rosie par la soude;
ne fait pas rougir l'hélianthine jaune.

3. Saveur. — On sait que la saveur piquante du vinaigre a été prise comme type de la saveur acide.

4. Bases. — L'acide acétique réagit sur les bases en formant des sels, les *acétates* et de l'eau. *Exemple :* avec la soude :

$$CH_3CO_2^- + H^+ + Na^+ + OH^- \longrightarrow \underbrace{Na^+ + CH_3CO_2^-}_{\text{ions de l'acétate de sodium.}} + H_2O.$$

On ne connaît qu'*un seul* acétate de sodium, *un seul* acétate de potassium, un *seul acétate* d'argent,... ce qui confirme qu'on a affaire à un *monoacide.* L'action sur la soude titrée peut servir au dosage volumétrique (**acidimétrie**) d'un vinaigre commercial.

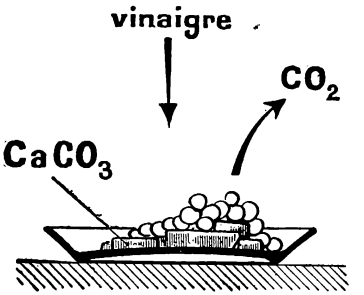


FIG. 164.

5. Sels. — L'acide acétique agit mal sur les sels. Cependant, conformément aux *règles de Berthollet*, il peut déplacer les acides volatils d'un certain nombre de sels solides. Ainsi, par contact du vinaigre et de la craie, il y a effervescence, par dégagement de gaz carbonique (fig. 164) :

$$CaCO_3 + 2\underbrace{(CH_3CO_2^- + H^+)}_{\text{acide acétique}} \longrightarrow \underbrace{Ca^{++} + 2\,CH_3CO_2^-}_{\substack{\text{ions de l'acétate}\\ \text{de calcium}}} + \underbrace{\overbrace{CO_2}^{\uparrow} + H_2O}_{\substack{\text{acide carbonique}\\ \text{instable.}}}.$$

6. Métaux. — Vis-à-vis des métaux, l'acide acétique se comporte comme un *monoacide non oxydant.* Les métaux plus facilement ionisables que l'hydrogène sont attaqués à froid (*Zn*, *Fe*, *Al* en particulier); il y a alors formation d'*acétates* et dégagement d'hydrogène (fig. 165). Les métaux moins facilement ionisables que l'hydrogène (*Cu* en particulier) le sont, plus difficilement, en présence d'oxydants. Avec le cuivre, à l'air, l'attaque a lieu lentement, à froid, avec formation d'*acétate cuivrique* vert : $Cu(CH_3CO_2)_2$ (fig. 166).

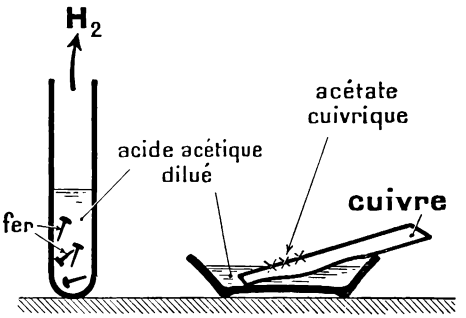


FIG. 165. — *Attaque des métaux par l'acide acétique.*

154. ACTION SUR LES ALCOOLS. — L'acide acétique agit sur les alcools, en général lentement, suivant des conditions qui seront précisées au prochain chapitre. Avec l'alcool éthylique la réaction s'écrit :

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup O-H\\ \diagdown\!\!\!

155. DÉRIVÉS DUS A LA FONCTION ACIDE CARBOXYLÉ. — La présence du groupement $-C\begin{matrix}O-H\\ \\ O\end{matrix}$, appelé ***carboxyle***, conduit à un ensemble de corps dérivant soit simplement de l'hydrogène acide, soit du groupe $-O-H$ terminal qui fait de l'acide acétique un *oxacide*.

A. SELS ou ACÉTATES. — Voici les principaux

— **acétate de sodium : $NaCH_3CO_2$.** C'est un solide blanc, cristallisé en prismes, fondant à + 58 °C et contenant de l'eau d'hydratation, ce qui donne aux cristaux la composition : $NaCH_3CO_2$, $3\,H_2O$. Chauffé, ce corps libère du *méthane* (§ 83). Sa cristallisation, à partir des solutions chaudes saturées, dégage de la chaleur, ce qui l'a fait employer autrefois dans des appareils « thermogènes ».

— **acétate de calcium : $Ca(CH_3CO_2)_2$.** Solide blanc, cristallisant en aiguilles, avec une molécule d'eau : $Ca(CH_3CO_2)_2$, H_2O. Par action de la chaleur, il se décompose en donnant de l'*acétone* (§ 144).

— **acétate de plomb : $Pb(CH_3CO_2)_2$.** Solide blanc, cristallisé conformément à la formule de composition $Pb(CH_3CO_2)_2$, $3\,H_2O$, fondant à + 72 °C. On le prépare en faisant réagir, à chaud, l'acide acétique sur la litharge PbO. Il est employé en pharmacie. Il servait autrefois à la préparation de la *céruse*, carbonate basique de plomb : $2\,PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, très utilisé pour la fabrication des peintures blanches, mais aujourd'hui interdit par la loi.

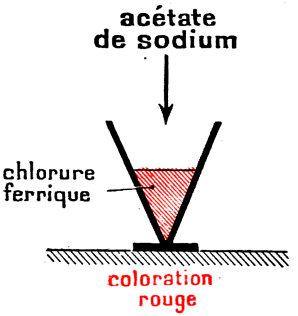


FIG. 166.

— **acétate de cuivre : $Cu(CH_3CO_2)_2$.** Solide bleu verdâtre, cristallisé en prismes répondant à la constitution : $Cu(CH_3CO_2)_2$, H_2O. On l'emploie en *peinture*.

— **acétates d'aluminium $Al(CH_3CO_2)_3$, de chrome $Cr(CH_3CO_2)_3$.** Ces sels proviennent de l'action de l'acétate de plomb sur les sulfates des métaux **Al** et **Cr**. Par hydrolyse, à chaud, les acétates d'aluminium ou de chrome forment des sortes de *laques* qui peuvent fixer très fortement les teintures sur des fibres textiles; ce sont des « *mordants* ».

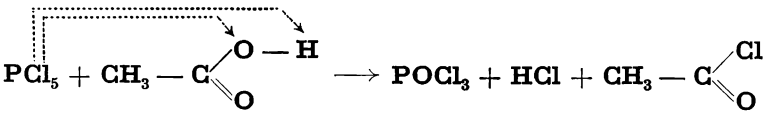
— **acétate ferrique : $Fe(CH_3CO_2)_3$.** Une solution de chlorure ferrique, rouille, donne, mélangée à un acétate soluble, une coloration rouge foncé due à l'acétate ferrique formé. Cette remarque permet de *caractériser*, en analyse, l'*ion acétate* $CH_3CO_2^-$ (fig. 166).

B. ESTERS ACÉTIQUES. — Certains esters obtenus par action de l'acide acétique sur des alcools sont importants; citons

— **acétate d'éthyle : $CH_3CO_2C_2H_5$, de méthyle $CH_3CO_2CH_3$**; ce sont de bons solvants.

— **acétates de cellulose :** La cellulose est un polyalcool. Les acétates de cellulose servent à la fabrication de soies artificielles (soie à l'acétate, rayonne) de films ininflammables, de vernis, de matières plastiques.

156. CHLORURE D'ACÉTYLE. — En faisant agir sur l'acide acétique non plus du chlore, mais un composé chloré comme le *pentachlorure de phosphore* PCl_5 ou le *chlorure de thionyle* $SOCl_2$, il y a substitution d'un atome de chlore au groupement — OH du carbonyle :



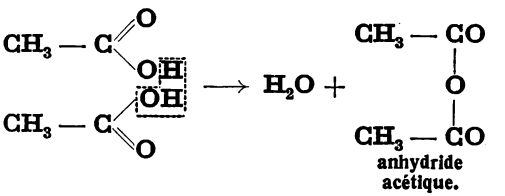
Le *chlorure d'acétyle*, CH_3COCl, est un liquide, fumant à l'air, qui bout à + 55 °C, aux caractères suivants :

— il n'a *plus de propriétés acides;*

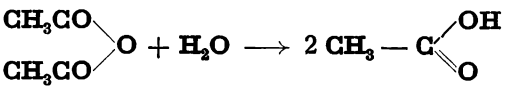
— il est *décomposé par l'eau* ou l'air humide;

— sa propriété principale est de *réagir sur les alcools*, par réaction immédiate, rapide *non limitée* (§ 161).

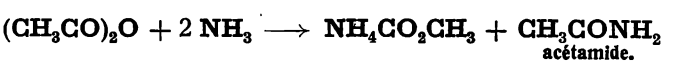
157. ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — Chauffé en présence d'un déshydratant comme l'anhydride phosphorique P_2O_5, l'acide acétique donne un anhydride :



L'*anhydride acétique* est un liquide, bouillant à 137 °C.
Par action sur l'*eau*, il redonne l'acide acétique :



Par action sur l'*ammoniac*, il donne **l'acétamide** (§ 185) :

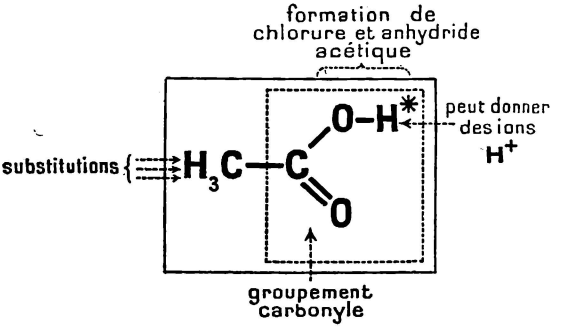


En résumé, l'acide acétique présente un *double caractère* :

a) *comme composé organique, il se prête aux réactions habituelles de* ***destruction, substitution, deshydratation;***

b) *c'est un* ***monoacide faible,*** *dont le groupement fonctionnel acide carboxylé contient deux atomes d'oxygène aux propriétés distinctes.*

Le schéma suivant fixe ces particularités :



PRÉPARATION

L'acide acétique est préparé en grandes quantités par l'industrie qui le livre dans un très bon état de pureté. Très rarement, on peut avoir à l'obtenir pur, au laboratoire. Aussi n'envisagerons-nous que la fabrication industrielle.

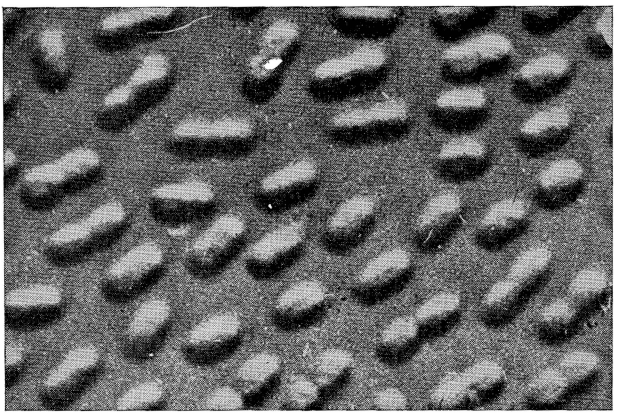


Photo Jeantet.

FIG. 167. — *Mycoderma aceti* (*grossissement :* 7000).

158. FERMENTATION ACÉTIQUE. OBTENTION DU VINAIGRE.

On sait que le vin, quand son degré alcoométrique est inférieur à 10 ou 12 °G. L. aigrit assez rapidement si on l'abandonne au contact de l'air : il « tourne au vinaigre ». En même temps la surface du liquide se voile d'une pellicule, la « *mère du vinaigre* », peuplée d'un ferment particulier : **le mycoderma aceti** (fig. 167). La réaction suivante a lieu :

$$\underset{\text{éthanol}}{CH_3CH_2OH} + O_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{acide acétique.}}{CH_3CO_2H}.$$

Le mycoderma aceti, se développant, active cette oxydation ménagée de l'alcool, déjà mentionnée au chapitre XI. Pour vivre et se multiplier, le ferment a besoin d'oxygène; l'oxygène est également nécessaire à la production d'acide. Pour accélérer la transformation il faut donc *faciliter le contact du vin et de l'air*, ce que réalisent différentes techniques.

Le **procédé orléanais** utilise des tonneaux, maintenus simplement à une température voisine de 30 °C, où le vin se transforme lentement en vinaigre.

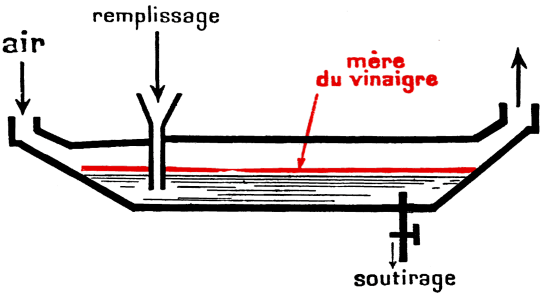


FIG. 168. — *Fabrication du vinaigre par le procédé Pasteur.*

Dans le **procédé Pasteur,** le vin séjourne dans de larges cuves, sous faible épaisseur; un courant d'air continuel circule à la surface; l'acétification, assez rapide, donne un produit de bonne qualité (fig. 168).

Le **procédé allemand** emploie des cuves volumineuses, compartimentées en plusieurs étages et remplies, en grande partie, par des *copeaux de hêtre*. Le liquide alcoolique (solution aqueuse d'éthanol, vin, bière) ruisselle lentement sur les copeaux qui, mouillés, se recouvrent de ferment et offrent ainsi, pour l'oxydation, une grande surface active. La transformation de l'alcool en acide y est rapide, mais en raison même de cette rapidité, la température s'élève; on doit la contrôler et la régler pour éviter de perdre de l'alcool et d'autres produits volatils qui seraient entraînés par le courant d'air. Le procédé est surtout utilisé pour obtenir le *vinaigre d'alcool*, d'un goût généralement moins apprécié que celui du vinaigre de vin.

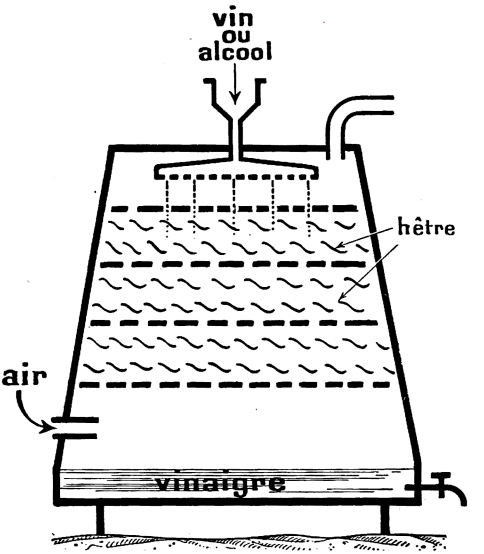


FIG. 169. — *Fabrication du vinaigre par le procédé allemand.*

La figure 159 montre une cuve, dans une importante vinaigrerie.

Le vinaigre n'est qu'une solution assez diluée d'acide acétique (5 à 8 %). On pourrait, par concentration ou distillation fractionnée, passer à l'acide pur. En fait, le vinaigre n'est fabriqué qu'en vue de la consommation alimentaire.

159. DISTILLATION DU BOIS. — De grandes quantités d'acide acétique sont aujourd'hui préparées lors de la distillation sèche ou pyrogénation du bois.

Expérience (fig. 170 : Dans un tube à essais peu fusible, chauffons assez fortement des fragments de bois *sec*, ou de la sciure sèche. Le bois *brunit*; de la *vapeur d'eau* se dégage, que l'on voit se condenser sur les parties froides de l'appareil; des *matières goudronneuses* se déposent dans la fiole conique refroidie; elles sont surmontées d'un *liquide plus clair*; des *gaz combustibles* se dégagent; en fin d'opération, le tube à essais contient, comme résidu, du *charbon de bois.*

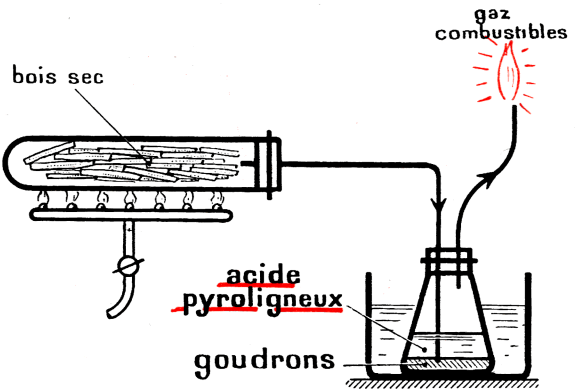


FIG. 170. — *Pyrogénation du bois.*

La fraction liquide, claire, séparée par décantation, rougit le tournesol : c'est donc un produit *acide.* Par analyse immédiate, on peut en extraire l'acide acétique.

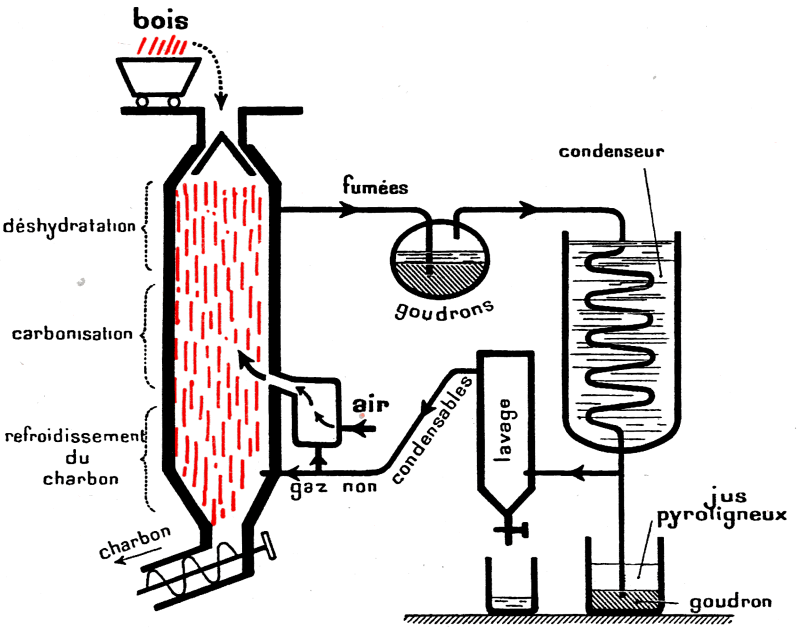


FIG. 171. — *Installation industrielle pour la carbonisation du bois.*

Pyrogénation. — Quand l'industrie de la pyrogénation du bois s'est développée, on a réalisé en grand l'opération, dans des cornues de tôle, véritables alambics pour solides, à chargement discontinu, groupés en batteries pour une production intensive. Dans les usines modernes, les bois, de préférence à fibres compactes et non résineux (hêtre, charme, chêne, ...), après un séchage naturel dans des parcs, pendant un ou deux ans, sont introduits dans de grands *fours verticaux continus*, à chauffage interne, alimentés un peu à la manière des hauts-fourneaux de la sidérurgie (fig. 171). Les produits gazeux de la distillation, entraînés avec les fumées, passent dans des caisses de condensation où se déposent des *goudrons épais*, rougeâtres; la traversée de serpentins refroidis achève la liquéfaction des fractions condensables. Les *gaz non condensés* (CO_2 : 50 %; **CO** : 30 %; **H** et carbures d'hydrogène : 10 %) forment un mélange ***combustible.*** On les envoie au foyer et en brûlant ils contribuent pour une large part à maintenir la température du four. Périodiquement, le *charbon de bois* tombe, à la base de l'installation, dans des *wagonnets-étouffoirs* où il se refroidit.

On recueille donc, comme produits liquides :

a) un mélange brun, visqueux, dense, contenant les goudrons;
b) un mélange plus clair, plus mobile, plus léger, appelé ***acide pyroligneux*** brut.

Traitement du pyroligneux.

L'acide pyroligneux brut, ou « pyroligneux », qu'une décantation permet d'isoler des goudrons, contient, en moyenne

eau : 70 à 80 %;
goudron : 8 à 15 %.
produits acides : 8 à 12 % (surtout *acide acétique*).
méthylène : 3 à 5 % (mélange : *méthanol, acétone, acétate de méthyle*).

Avant l'extension des procédés modernes, l'acide pyroligneux était tout d'abord saturé par la chaux qui fixait seulement l'acide acétique sous forme d'acétate de calcium. Une distillation séparait alors l'eau et le méthylène goudronneux. La solution saline était ensuite concentrée à sec, puis attaquée par l'acide sulfurique dans des marmites en fonte : l'acide acétique, obtenu ainsi à 80 %, devait être rectifié.

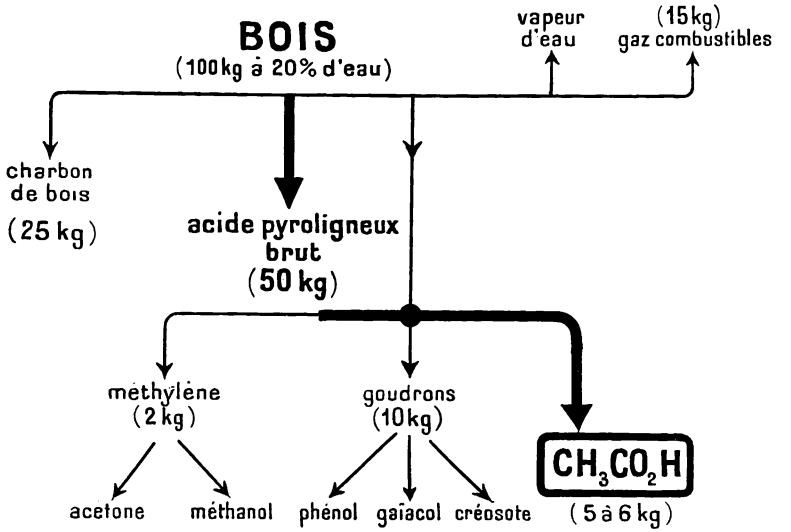
Depuis trente ans environ, on a mis au point des procédés d'extraction directe de l'acide acétique à partir du pyroligneux. Ce sont des *applications des méthodes de l'analyse immédiate* : distillation fractionnée avec ou sans intervention de *solvants sélectifs* dits « entraîneurs ». L'appareillage, toujours complexe, produit de l'acide finalement pur, anhydre, avec un prix de revient inférieur à celui des méthodes anciennes.

Sous-produits.

Du ***méthylène*** on peut extraire le *méthanol*, l'*acétone*, l'*acétate de méthyle*. Souvent le méthanol impur (*méthylène Régie*) est employé pour dénaturer l'alcool éthylique destiné aux usages industriels.

Le ***goudron*** peut servir de combustible, ou comme liant dans la fabrication des briquettes de ***charbon de bois;*** en le distillant on en retire la *créosote.*

En moyenne, 100 kg de bois à 20 % d'eau livrent 5 ou 6 kg d'acide acétique conformément au schéma :



160. ACIDE ACÉTIQUE DE SYNTHÈSE.

Le problème se ramène le plus souvent, en partant d'un composé à *deux* atomes de carbone, à *hydrogéner* l'un des « carbones » pour créer le radical méthyl : CH_3 et à *oxyder* l'autre pour créer le groupement carboxyle : $-C\begin{matrix}O-H\\ \diagup\!\!\diagdown\\ O\end{matrix}$.

a) OXYDATION DE L'ÉTHANAL. — Cette réaction correspond à l'équation chimique :

$$CH_3-C\begin{matrix}O\\ \diagup\!\!\diagdown\\ H\end{matrix} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}O-H\\ \diagup\!\!\diagdown\\ O\end{matrix} + 60\ \text{kcal.}$$

L'éthanal provient de l'hydratation catalytique de l'acétylène; pour des raisons d'économie l'oxygène est emprunté généralement à l'air.

La figure 172 montre un **oxydeur,** à agitation mécanique, utilisé pour cela. Dans la cuve on introduit l'éthanal additionné d'un catalyseur (acétate de cobalt ou acétate de manganèse). L'*air* ou l'*oxygène pur* sont insufflés à la base. Un brassage continu et énergique est nécessaire. La température doit être réglée avec précision au voisinage de 35 °C pour éviter une réaction d'oxydation violente (parfois explosive) de l'aldéhyde. La réaction d'oxydation, étant exothermique, risque de s'accélérer brutalement;

on dispose donc dans l'appareil deux dispositifs de régulation : un serpentin S_1 parcouru par de la vapeur d'eau peut servir à réchauffer le bain; un autre serpentin S_2, parcouru par un mélange réfrigérant, peut servir de modérateur. Le rendement est excellent (95 %). L'acide produit titre 98 % et les dernières traces d'eau sont éliminées par rectification; son prix de revient est inférieur à celui de l'acide extrait du bois.

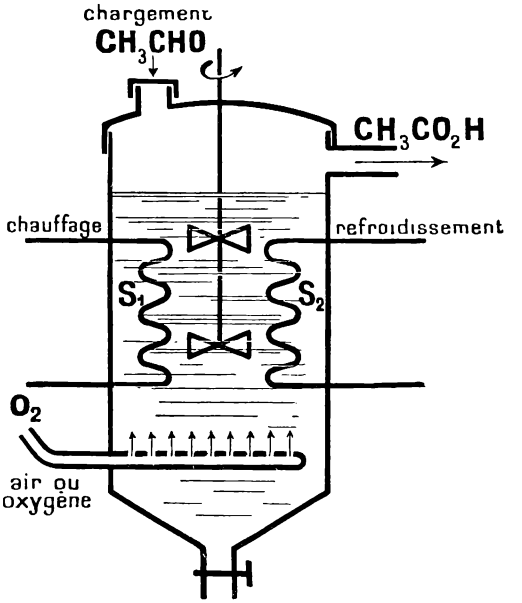


FIG. 172. — *Fabrication de l'acide acétique de synthèse.*

b) OXYDATION DIRECTE DE L'ACÉTYLÈNE, DE L'ÉTHANOL. — On a songé à supprimer la fabrication intermédiaire de l'éthanal. Il faut, pour cela :

— si on part de l'**acétylène,** oxyder et hydrater simultanément :

$$2\,CH \equiv CH + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,CH_3CO_2H$$

— si on part de l'**alcool éthylique,** oxyder à fond, sans toutefois détruire la molécule :

$$CH_3 - CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3CO_2H + H_2O$$

ce qui revient à reproduire, beaucoup plus rapidement et plus complètement, le « travail » du mycoderma aceti dans la fermentation acétique. Ces méthodes, pour lesquelles on s'est orienté vers l'*oxydation anodique*, sont théoriquement possibles, mais leur développement éventuel est conditionné par les circonstances économiques.

c) CARBOXYLATION DU MÉTHANOL.

Traité par l'*oxyde de carbone*, sous des pressions élevées supérieures à 500 kgf/cm², à la température de + 350 °C environ, avec l'aide de catalyseurs (composés phosphorés, dérivés du tungstène, du bérillium) l'*alcool méthylique* subit une addition :

$$\underset{\text{méthanol}}{CO + HCH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{acide acétique.}}{CH_3 - COOH.}$$

Comme cet alcool peut être obtenu — industriellement — par action directe de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone, on voit comment le *gaz de synthèse* ($CO + H_2$) mentionné au paragraphe 77 peut conduire à une synthèse totale de l'acide acétique.

FONCTION ACIDE CARBOXYLIQUE

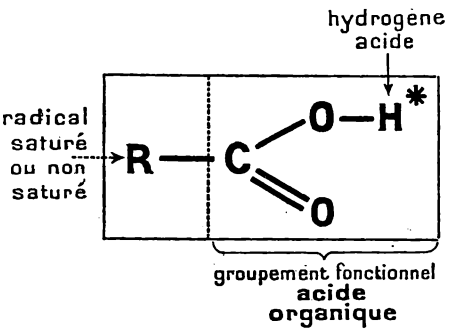
Un certain nombre de composés organiques se rapprochent de l'acide acétique. En particulier :

a) quand ils sont solubles dans l'eau, leurs solutions, ionisées, contiennent des ***ions*** H^+ libres;

b) ils agissent sur les bases en formant ***de l'eau et des sels.*** Ce sont les *acides organiques, ou acides carboxyliques.*

161. FORMULE GÉNÉRALE. NOMENCLATURE. — Les acides organiques contiennent, dans leur molécule, au moins un groupe *carboxyle* : $-C\begin{matrix}O-H\\ \\ O\end{matrix}$

Pour les monoacides, la formule générale est donc :



On désigne ces acides en substituant aux terminaisons ...**ane,** ...**ène,** ...**yne,** ...**ol** de l'*alcane*, de l'*alcène*, de l'*alcyne*, de l'*alcool* de même condensation en carbone la terminaison **.... *oïque.*** *Exemples :*

à $CH_3 - CH_3$ (*éthane*) correspond l'acide *éthanoïque* : CH_3CO_2H

à C_3H_8 (*propane*) correspond l'acide *propanoïque* : $C_2H_5CO_2H$.

Certains de ces acides ont conservé, malgré la nomenclature actuelle, leurs anciens noms : acide *acétique* (pour éthanoïque), acide *palmitique*, acide *stéarique*, ..., etc.

162. CARACTÈRES FONDAMENTAUX.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les premiers termes de la série homologue des monoacides saturés, appelée série des *acides gras*, sont des liquides solubles dans l'eau. Ils ont une odeur de vinaigre, sauf l'acide en C_4 (acide *butanoïque* ou *butyrique*) qui sent le beurre rance. Les termes de C_6 à C_{12} sont liquides, plus ou moins visqueux. Les termes supérieurs sont solides et insolubles dans l'eau.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Nous pouvons reprendre, en les généralisant, celles de l'acide acétique :

1.* — *Corps organiques peu stables, ils sont facilement *oxydables* avec rupture de la molécule et formation d'eau et de gaz carbonique. Ils subissent des réactions de *substitution* et éventuellement d'*addition* quand ils ne sont pas saturés.

2.* — *Acides faibles; les premiers termes sont *peu ionisés* en solution aqueuse et agissent mal sur les indicateurs colorés; les termes de rang élevé sont insolubles et sans action.

3.* — *Ils agissent sur les bases avec formation d'eau et de sels.

4.* — *Ils agissent sur les alcools en donnant de l'eau et des esters.

5.* —** Certains agissent sur des ***métaux et des ***sels.***

6.* —** Ils donnent des ***chlorures d'acides.

7.* —** Ils donnent des ***anhydrides d'acides.

153. PRINCIPAUX ACIDES ORGANIQUES.

Monoacides gras saturés.

Acide en C_1 : **HCOOH** acide **formique** (*méthanoïque*).
— en C_2 : CH_3CO_2H acide **acétique** (*éthanoïque*).
— en C_3 : $CH_3 - CH_2 - COOH$ acide **propanoïque.**
— en C_4 : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$ acide **butyrique** (*butanoïque*).

. . . . . .

en C_{16} : $CH_3 - \underbrace{CH_2 - CH_2 \ldots CH_2}_{\text{14 fois } CH_2} - CO_2H$ ou $C_{15}H_{31}CO_2H$ acide **palmitique**

en C_{17} : $CH_3 - \underbrace{CH_2 \ldots CH_2}_{\text{15 fois } CH_2} - CO_2H$ ou $C_{16}H_{33}CO_2H$ acide **margarique**

en C_{18} : $CH_3 - \underbrace{CH_2 - \ldots - CH_2}_{\text{16 fois } CH_2} - CO_2H$ ou $C_{17}H_{35}CO_2H$ acide **stéarique**

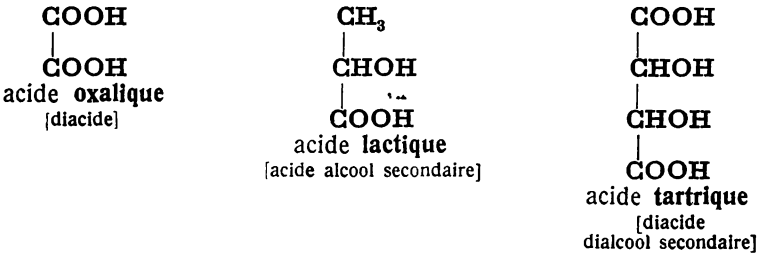
Monoacide gras non saturé. — Signalons un monoacide dont la longue chaîne carbonée présente une double liaison éthylénique

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CO_2H \qquad \text{ou } C_{17}H_{33}CO_2H$$

C'est l'*acide* ***oléique,*** dont la molécule est très voisine de celle de l'acide stéarique (deux atomes d'hydrogène en moins).

Les acides *butyrique, palmitique, stéarique, oléique* ont une importance particulière et seront rencontrés au chapitre XVI (**corps gras**).

Autres exemples. — Les composés organiques présentant une fonction acide sont très nombreux (300 au moins). On connaît des *acides-alcools*, des *acides-cétones*, des *aldo-acides*, etc. Mentionnons seulement :



EXERCICES

126. Quel volume d'air faut-il pour la combustion complète de 3 g d'acide acétique?

127. En chauffant de l'acide acétique, il se produit un mélange gazeux. Par refroidissement de ce gaz à — 10° C une partie se condense en un liquide A. Le gaz résiduel, agité avec de la soude, subit une diminution de volume de 100 cm³ et il reste 30 cm³ d'un gaz insoluble. Le liquide A ne présente pas les caractères des acides.

Expliquer les réactions. Quelle masse d'acide acétique a été décomposée? Quelle est la masse du liquide A?

128. 1 hl de vin titrant 8° alcoométriques subit la transformation en vinaigre. Quel poids d'acide acétique trouverait-on si l'acétification était complète? — On prélève 20 cm³ de ce vinaigre, auxquels on ajoute quelques gouttes de tournesol. On verse alors dans le liquide une solution normale de soude qui provoque le virage de l'indicateur lorsque 25 cm³ de soude ont été employés. Quel est le rendement de l'acétification?

129. Formuler les réactions de l'acide acétique, en solution, sur la soude, la chaux, l'hydroxyde ferrique, le fer, l'aluminium, le carbonate de baryum, l'oxyde PbO. Indiquer, éventuellement, l'intérêt pratique de chacune des réactions.

130. Quel volume d'hydrogène peut-on préparer en attaquant 11,2g de fer par l'acide acétique?

131. On neutralise 10 l d'une solution d'acide acétique à 2 % par un excès d'eau de chaux. En concentrant la solution on fait apparaître un précipité blanc qui, séparé, est ensuite calciné à haute température. Quels corps obtient-on? Quelles sont leurs masses respectives? Le résultat aurait-il été le même si on avait employé, comme base neutralisante, la soude?

132. Un échantillon de calcaire pesant 5 g est mis en présence d'un excès d'acide acétique en solution. On recueille 800 cm³ de gaz carbonique. Exprimer le degré de pureté du calcaire (% de carbonate de calcium). Dire si cette expérience peut constituer un dosage précis et pourquoi.

133. Quelle masse de propanol peut-on estérifier en faisant agir sur lui 1 kg d'anhydride acétique? Quelle est la masse du corps formé? Quelle formule développée peut-on lui attribuer?

134. Dans une usine de distillation du bois, un « pyroligneux » est traité par du lait de chaux en excès. Par concentration on obtient un précipité qui, isolé et desséché, est ensuite traité par de l'acide sulfurique; il se forme alors 60 kg d'acide acétique. Expliquez les opérations effectuées, leur but, et donner la quantité d'acide sulfurique dépensé. Peut-on récupérer cet acide?

135. Écrire les formules développées des corps suivants :
acétate de méthyle
acétate d'éthyle
acétates d'isobutyle
acétates de propyle.

136. Chercher des corps isomères des esters suivants :
formiate de méthyle
formiate d'éthyle
propanoate de méthyle.

137. Écrire les formules développées des corps ci-après :
butyrate d'éthyle
palmitate de sodium
stéarate cuivrique
oléate de méthyle.

138. Sachant que 1 g d'un monoacide organique :
a) est exactement saturé par 11,35 cm³ d'une solution de soude contenant 1 mol-g par litre;
b) fournit par combustion 0,818 g d'eau,
déterminer la formule de cet acide et la quantité d'air nécessaire pour brûler exactement une molécule-gramme.

H = 1; **C** = 12; Composition de l'air : $O_2 + 4\,N_2$. (*Aix-Marseille.*)

139. Une solution aqueuse renferme uniquement de l'acide acétique CH_3CO_2H (monoacide organique) et de l'acide oxalique $C_2O_4H_2$ (diacide organique).

1° 10 cm³ de cette solution sont neutralisés exactement par 3 cm³ de liqueur normale de soude.

2° 100 cm³ de la même solution acide, traités par un excès de chlorure de calcium, donnent un précipité d'oxalate de calcium, qui desséché, pèse 1,280 g.

Quels sont les poids respectifs des deux acides contenus dans 1 l de solution?

H = 1; **C** = 12; **O** = 16; **Na** = 23; **Ca** = 40.

(*Aix-Marseille.*)

PROBLÈMES

23. 1° On soumet à l'analyse élémentaire 0,300 g d'une substance ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. On recueille 0,44 g d'anhydride carbonique et 0,18 g d'eau. La densité de vapeur de ce corps étant 2,06, quelle est la formule brute de ce corps?

2° Une molécule-gramme de ce corps est neutralisée par une molécule-gramme de soude. Quelle est la nature de ce corps? En donner la formule développée.

Le produit de neutralisation a été rendu anhydre et on le chauffe avec de la chaux sodée. Quel est le volume du gaz sec recueilli à 15° et sous la pression de 750 mm de mercure si l'on est parti de 60 g du corps étudié?

3° En chauffant la substance analysée avec un alcool primaire dérivant d'un carbure saturé, en présence d'acide sulfurique, on obtient un ester de poids moléculaire égal à 116.

Quelle est la formule brute de cet alcool? Quelles sont les formules développées susceptibles d'être envisagées?

C = 12, **H** = 1, **O** = 16.

(*Dijon. M. E.*)

24. L'analyse élémentaire de 0,880 g d'une substance organique A, ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, a donné 1,76 g de gaz carbonique et 0,720 g d'eau.

1° Trouver la composition centésimale de A.

2° Montrer comment, à partir de ces résultats, on peut déterminer la formule brute de A.

3° Ce corps A ne possède qu'une seule fonction chimique. Il donne, avec la soude, un seul sel de sodium, dont la masse est les 5/4 de la sienne, sans modification de la chaîne carbonée. Déterminer la formule moléculaire de A.

4° Écrire les formules développées de A et de ses isomères. On se bornera aux corps qui n'ont qu'une seule fonction chimique.

H = 1; **C** = 12; **O** = 16; **Na** = 23.

(*Lille.*)

25. Une matière organique formée de carbone, hydrogène, oxygène a été soumise à l'analyse élémentaire, qui a donné les résultats suivants : pour 0,45 g du corps on a obtenu 0,66 g de gaz carbonique et 0,27 g d'eau.

1° Quelle est la formule brute du corps?

2° En supposant que la dissolution de 1 g de cette matière dans 100 g d'eau se fasse sans dissociation, ni association, on trouverait un abaissement du point de congélation de l'eau de 0,205 °C. Quelles sont la masse moléculaire et la formule du corps?

3° Ce corps donne un sel de sodium et un seul. D'autre part, son oxydation peut donner naissance à un corps à fonction acide et cétone. Quelle est sa formule développée?

C = 12, H = 1, O = 16. Constante cryoscopique de l'eau : 1850.

(*Lille.*)

26. L'analyse gravimétrique d'un acide organique a donné les résultats suivants C, 40 %, O, 53,33 %, H, 6,67 %.

D'autre part, la densité de vapeur de ce corps est 2,06. 1° Quel est cet acide?

2° De 180 g de cet acide, on a fait trois parts égales :

La première a été chauffée avec la quantité nécessaire de pentachlorure de phosphore. Quel est le corps organique obtenu et quel est son poids?

La deuxième a été neutralisée par de la soude caustique et la troisième a été neutralisée par de la chaux éteinte. Calculer les poids de soude et de chaux nécessaires.

3° Les produits des neutralisations par la soude et la chaux ont été rendus anhydres. Le composé sodique a été additionné de soude caustique solide, et ce mélange, supposé homogène, a été fortement chauffé; que s'est-il produit?

(*Caen, extrait.*)

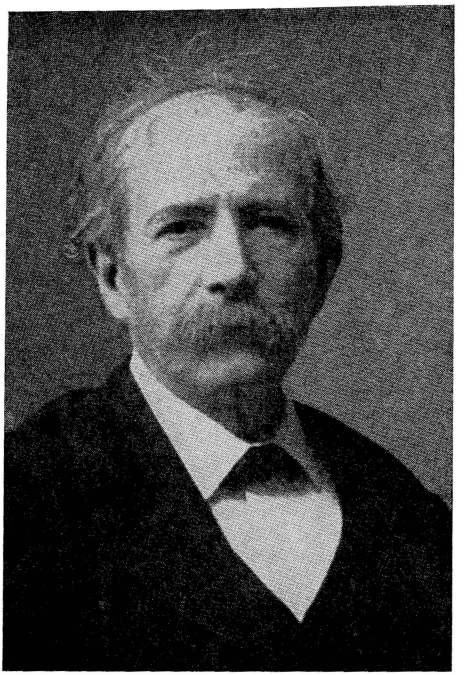


Photo Boyer.

FIG. 173. — Marcelin BERTHELOT.

Le mémoire célèbre de *Berthelot* et *Péan de Saint-Gilles*, dont la publication fut commencée en 1862, marque une étape très importante dans l'étude du mécanisme des réactions chimiques. Mettant en évidence ***« l'examen de la série progressive des états qui précèdent l'état final »***, les auteurs annonçaient, à propos de l'estérification et de quelques autres exemples d'actions lentes, progressives, limitées :

« c'est ici la chimie du temps »

(v. Lecture p. 264).

CHAPITRE XV

ESTÉRIFICATION HYDROLYSE — SAPONIFICATION

ESTÉRIFICATION

Une étude systématique des conditions suivant lesquelles les acides réagissent. sur les alcools fut entreprise vers 1860 par BERTHELOT et PEAN DE SAINT-GILLES. Reprenons, en les simplifiant, leurs recherches; dégageons leurs conclusions.

163. PREMIÈRES DONNÉES DE L'EXPÉRIENCE. — Dans un *thermostat*, c'est-à-dire un récipient parfaitement calorifugé, où la température pourra être maintenue indéfiniment à une valeur constante (fig. 174), mélangeons de l'*acide acétique anhydre* et de l'*alcool éthylique absolu*, dans les proportions *équimoléculaires*, c'est-à-dire, par exemple :

1 mole d'acide (60 g)
pour **1 mole** d'alcool (46 g).

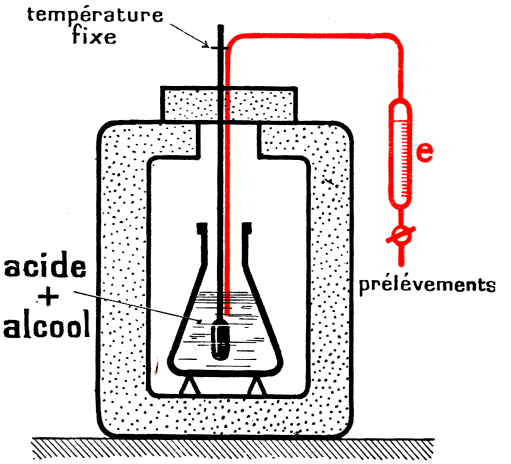


FIG. 174. — *Étude expérimentale de l'estérification. L'ampoule graduée e sert aux prélèvements.*

Par un dispositif convenable, effectuons, à des intervalles de temps réguliers, des *prélèvements de faible masse* dans ce mélange et soumettons-les à l'analyse, pour en connaître la composition. Suivons, en même temps, l'évolution éventuelle de la température. Trois constatations s'imposent :

a) La température du mélange reste *constante*. La réaction s'effectue donc sans dégagement ni absorption de chaleur; elle est pratiquement ***athermique.***

b) La composition des prélèvements *varie avec le temps :* l'acide acétique et l'alcool éthylique ne disparaissent pas instantanément. Comparée aux réactions habituelles de la Chimie minérale, généralement immédiates, la *réaction est* ***lente.***

c) Si on prolonge l'expérience pendant des jours, des semaines, voire des années, comme le fit BERTHELOT, on observe que la masse d'acide qui disparaît dans un temps donné va constamment *en diminuant*; insensiblement on atteint un état où coexistent **acide, alcool, ester, eau,** sans modification sensible de leurs proportions relatives : *la réaction est* ***limitée.***

Dès le début de ses travaux, BERTHELOT reconnut que le problème abordé était très complexe, par le nombre et la variété des facteurs qui entrent en jeu : température, proportions initiales des corps réagissants, nature de ces corps, etc. Une phrase de son mémoire témoigne de ces difficultés :

« *La multitude de problèmes auxquels on est conduit par ces considérations exige, pour être discutée, un nombre immense d'expériences, entreprises sur des corps très multipliés et dans des directions très diverses. Nous nous sommes efforcés d'éclaircir quelques-uns de ces problèmes par de patients essais, en nous attachant surtout à l'étude de la combinaison directe. Après trois années de travaux et l'exécution complète de plus de* 500 *expériences numériques, nous croyons devoir exposer les premiers résultats de nos recherches* ».

164. VITESSE DE L'ESTÉRIFICATION, SES FACTEURS.

La réaction de l'acide acétique sur l'alcool éthylique s'écrit :

$$\underset{\text{acide}}{CH_3CO_2H} + \underset{\text{alcool}}{C_2H_5OH} \longrightarrow \underset{\text{ester}}{CH_3CO_2C_2H_5} + \underset{\text{eau.}}{H_2O}.$$

Si l'on a mis en expérience, initialement, 1 mole d'acide et 1 mole d'alcool, on doit obtenir, théoriquement, 1 mole d'ester et 1 mole d'eau.

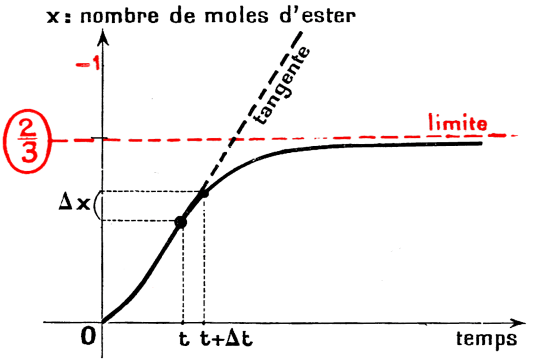


FIG. 175.

a) DÉFINITION DE LA VITESSE. — Portons en abscisses le temps et en ordonnées le nombre de moles d'ester présentes dans le mélange, pour chacun des prélèvements. Le graphique construit présente la forme de la figure 175.

A une date déterminée t, le nombre de moles d'ester formé est x. La rapidité d'évolution de la réaction peut alors être caractérisée par la façon dont varie x pour un faible intervalle de temps Δt. On peut, pendant cet intervalle Δt, définir la *vitesse moyenne de la réaction*, v_m, par :

$$v_m = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Si Δt tend vers zéro, Δx tend aussi vers zéro. $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ tend vers la dérivée $\frac{dx}{dt}$ de x par rapport à t; cette dérivée v_t définit la ***vitesse instantanée*** de la réaction à la date t :

$$v_t = \frac{dx}{dt}.$$

On sait que v_t est géométriquement représentée par la *pente de la tangente* à la courbe expérimentale, au point d'abscisse t. On dispose donc d'un moyen assez précis pour comparer des vitesses dans des conditions chronologiques comparables.

Le graphique montre nettement que la vitesse de la réaction, constante tout au début, croît légèrement ensuite, puis décroît pour devenir nulle quand on a atteint la limite, au bout d'un temps infini[1]. La courbe devient asymptote à la droite d'ordonnée 2/3. Le mélange contient donc, à l'équilibre

$\frac{1}{3}$ *de mole d'acide,*

$\frac{1}{3}$ *de mole d'alcool,*

$\frac{2}{3}$ *de mole d'ester,*

$\frac{2}{3}$ *de mole d'eau.*

(1) Résultats extraits du mémoire de BERTHELOT et PÉAN de SAINT-GILLES.

b) FACTEURS INFLUENTS.

1. Température. — Avec l'acide acétique et l'alcool éthylique, la limite de la réaction est, pratiquement, obtenue

à + 15 °C, après plus de 15 ans,
à + 100 °C, après 200 heures,
à + 170 °C, après 40 heures,
à + 200 °C, après 24 heures.

Une élévation de la température *accélère donc beaucoup* la réaction, mais la limite observée n'est pas affectée par la température comme le montrent les graphiques de la figure 176.

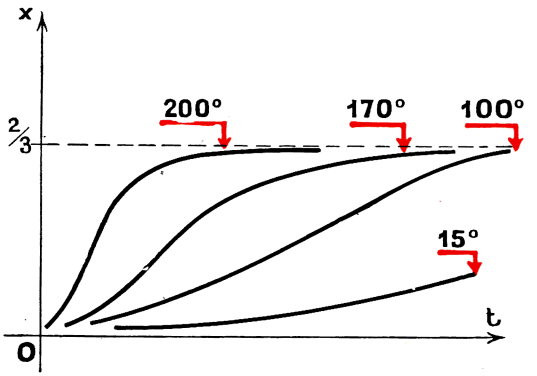


FIG. 176.

2. Nature des produits engagés. — Pour les acides *organiques*, l'estérification est d'autant plus rapide que la chaîne carbonée est plus courte et plus simple : l'acide formique **HCOOH** réagit plus vite que l'acide acétique et beaucoup plus vite que les acides gras à condensation en carbone élevée. Pour les trois classes d'alcools, estérifiés avec le même acide organique on note

$$v_1 \text{ (alcools primaires)} > v_2 \text{ (alcools secondaires)} > v_3 \text{ (alcools tertiaires).}$$

3. Concentrations initiales. — Un *excès* d'un des corps réagissants modifie la vitesse de réaction, généralement en l'augmentant, si cet excès n'est pas trop grand.

4. Catalyseurs. — On a établi que la présence d'*ions* H^+ (milieu acide) augmente la vitesse d'estérification.

165. LIMITE DE L'ESTÉRIFICATION; SES FACTEURS.

1. Température. — Nous avons déjà noté (fig. 170) que la température n'est pas un facteur influant sur la limite de la réaction.

2. Nature des produits engagés. — Si on effectue plusieurs expériences dans des conditions identiques, en changeant seulement la classe de l'alcool, on constate que les alcools primaires s'estérifient plus complètement que les alcools secondaires, et ceux-ci plus complètement que les alcools tertiaires. Partant, par exemple, d'acide acétique et de différents alcools, le mélange initial étant *équimoléculaire*, les proportions des alcools transformées sont, à la limite, environ :

pour les alcools *primaires* : 60 à 70 %;
pour les alcools *secondaires* : 58 à 62 %;
pour les alcools *tertiaires* : 1 à 6 %.

3. Concentrations initiales. — Elles interviennent de façon très importante pour modifier la limite d'estérification. L'expérience le montre aisément. Ainsi :

Mélange initial		
Nombre de moles alcool éthylique.	Nombre de moles acide acétique.	Nombre de moles d'ester à la limite.
1	1	0,67
1	2	0,85
1	5	0,97

4. Catalyseurs. — Les catalyseurs sont sans influence sur la limite d'estérification.

HYDROLYSE

166. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — En reprenant les prescriptions expérimentales de l'estérification (réaction en thermostat, prélèvements et dosages, traduction graphique) étudions comment évolue un mélange : *acétate d'éthyle* + *eau*, initialement équimoléculaire; nous obtenons une courbe représentée par la figure 177.

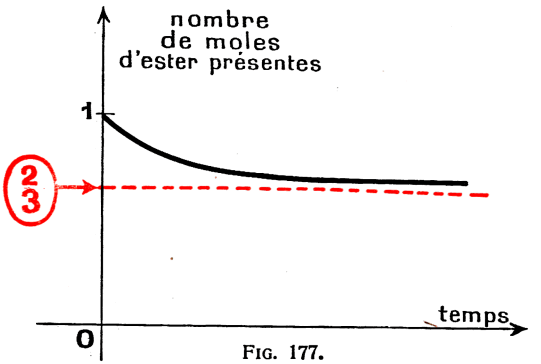


FIG. 177.

Les prélèvements successifs montrent qu'il se forme de l'*alcool éthylique* et de l'*acide acétique*. La réaction s'écrit :

$$\underset{\text{ester}}{CH_3CO_2C_2H_5} + \underset{\text{eau}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{alcool}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{acide.}}{CH_3CO_2H}.$$

Elle se nomme : ***hydrolyse de l'ester.***

1. L'**hydrolyse** d'un ester est une réaction

athermique,
lente, dont la vitesse décroît constamment,
limitée.

2. La **vitesse** dépend :

de la *température*; une élévation de température l'augmente;
de la *nature* des corps formés, donc de l'ester hydrolysé;
de la *proportion initiale* des corps engagés, ester et eau;
de *catalyseurs*; des ions OH^- accélèrent la réaction.

3. La **limite** obtenue

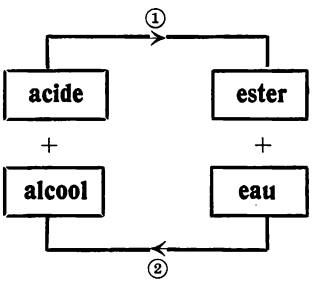
ne dépend *pas* de la température;
dépend de la *nature* des corps en présence;
dépend beaucoup des concentrations initiales des corps engagés :
un excès d'eau provoque l'hydrolyse plus complète de l'ester;
un excès d'ester amène la disparition plus complète de l'eau;
ne dépend pas des catalyseurs.

ÉQUILIBRE : ESTÉRIFICATION ⇄ HYDROLYSE

167. ÉTAT D'ÉQUILIBRE STATISTIQUE. — En rapprochant les résultats des expériences qui viennent d'être décrites, on ne peut manquer de confronter ces deux types de réactions : *estérification*, *hydrolyse d'un ester.*

On y est surtout conduit en remarquant que les deux exemples envisagés, avec des points de départ comparables (proportions équimoléculaires des corps engagés, dans les deux cas) évoluent en obéissant de la même manière aux mêmes facteurs influents, et *aboutissent à la* ***même limite*** *:* ici $\frac{2}{3}$ de mole d'ester, $\frac{2}{3}$ de mole d'eau, en présence de $\frac{1}{3}$ de mole d'acide acétique et de $\frac{1}{3}$ de mole d'alcool éthylique. Comme le fait est général, on peut donner une interprétation générale.

En faisant appel à la nature profonde et au mécanisme des réactions chimiques, dues aux chocs ou aux rapprochements d'édifices atomiques différents, on doit admettre que dans cet état limite les deux réactions *estérification* et *hydrolyse* ont lieu en même temps, avec des *vitesses égales.* Il faut alors se représenter le milieu réactionnel comme résultant de l'existence commune de 4 populations moléculaires :



Les deux types de réactions ① et ② étant, à chaque instant, également probables, pendant un très court intervalle de temps on peut dire qu'il y a *autant de molécules d'ester qui naissent d'après* ① *que de molécules d'ester qui meurent d'après* ②, d'où un état « stationnaire » qui, à nos yeux, laisse croire qu'il ne se passe rien. Ce n'est, en fait,

qu'une limite *apparente* résultant de deux réactions inverses qui, par moyenne statistique, se compensent.

On dit que les quatre corps : acide, alcool, ester, eau, sont en ***équilibre chimique*** et on traduit cet équilibre par une double flèche $\rightleftharpoons$:

$$\text{acide} + \text{alcool} \rightleftharpoons \text{ester} + \text{eau}$$

Remarques :

I) Estérification et salification. — On pourrait être tenté de comparer la réaction : acide + alcool $\longrightarrow$ ester + eau et la réaction : acide + base $\longrightarrow$ sel + eau. Ce qui précède montre cependant une différence fondamentale de nature :

la salification d'une base est *instantanée;* l'estérification est *lente;*
la salification est le plus souvent *exothermique;* l'estérification est *athermique;*
la salification est le plus souvent *totale;* l'estérification n'*est jamais totale;*
la salification est le plus souvent *ionique;* l'estérification n'*est pas ionique.*

II) Origine de l'eau formée. — Deux cas sont à envisager :

a) acide non oxygéné. — Lorsqu'un acide de formule $\mathcal{A}H$ agit sur les alcools (ROH) l'eau formée est donnée par union de l'*hydrogène mobile de l'acide* et du radical oxhydrile que l'on trouve toujours dans le groupement fonctionnel des alcools, selon le schéma :

$$\mathcal{A}\overline{H} + R\overline{OH} \longrightarrow H_2O + \mathcal{A}R.$$

b) acide oxygéné. — L'oxygène donnant de l'eau peut alors venir soit de l'acide, soit de l'alcool. Or, on peut, par synthèse totale, préparer un alcool ne contenant, comme atomes d'oxygène que la variété *isotope* ^{18}O de cet élément. Si on le fait réagir sur un *acide organique* formé avec l'oxygène ordinaire ^{16}O, on trouve que l'eau obtenue contient seulement ^{16}O et non ^{18}O. C'est donc que la réaction a obéi au schéma:

$$R-C(=O)-\overline{OH} + R'-{}^{18}O\overline{H} \longrightarrow R-C(=O)-{}^{18}O-R' + H_2O.$$

L'atome d'oxygène ^{18}O a servi ici d' « *espion* », permettant de dévoiler le mécanisme de cette estérification. Cela confirme qu'une estérification par un *acide organique* est très différente de la salification d'une base par le même acide, l'eau formée dans ce dernier cas venant des ions H^+ de l'acide et OH^- de la base.

III) Influence des catalyseurs.— Comme les catalyseurs ne modifient pas l'état d'équilibre, on admet qu'ils augmentent dans les mêmes proportions les deux vitesses des deux réactions opposées.

168. DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE.

Puisque l'équilibre résulte de deux réactions inverses simultanées, il est naturel de supposer que si on supprime ou si on gêne l'une d'elles, le système doit évoluer suivant l'autre. C'est bien ce que montre l'expérience.

Règle : *Un équilibre chimique étant établi, si on modifie un de ses facteurs, la réaction qui a lieu est celle qui, si elle se produisait seule, s'opposerait à la variation de ce facteur; l'équilibre est alors rompu et bientôt il s'en produit un nouveau, caractérisé par des proportions nouvelles pour les corps en présence, en accord avec les nouvelles conditions expérimentales imposées.*

Exemple : Supposons réalisé l'équilibre précédent, avec les proportions des corps en présence :

$$\underset{\frac{1}{3}\text{ mole}}{CH_3CO_2H} + \underset{\frac{1}{3}\text{ mole}}{C_2H_5OH} \overset{(1)}{\rightleftharpoons} \underset{\frac{2}{3}\text{ mole}}{CH_3CO_2C_2H_5} + \underset{\frac{2}{3}\text{ mole.}}{H_2O}.$$

Si l'on fait une *addition* massive d'acide acétique, la réaction qui a lieu est celle qui fait *disparaître* des molécules d'acide acétique, donc la réaction (1); on forme de l'ester. On peut ainsi parvenir à estérifier à peu près totalement l'alcool dont on dispose. Le même résultat serait obtenu en enlevant l'eau par un déshydratant, au fur et à mesure de sa formation. De l'application de la *règle du déplacement des équilibres* découlent quelques modes pratiques de **préparation** des esters.

169. PRÉPARATION DES ESTERS. — Pour accroître la rapidité et le rendement des préparations on cherche à combiner deux des conditions suivantes :

a) agir sur la *vitesse des réactions;*
b) *déplacer l'équilibre* dans le sens favorable;
c) *éviter les réactions donnant lieu à un équilibre.*

Quelques exemples feront mieux comprendre les procédés.

1. Expérience : formation du borate d'éthyle. — Dans quatre soucoupes (fig. 178) disposons, respectivement : de l'*éthanol;* un mélange : *éthanol-acide borique;*

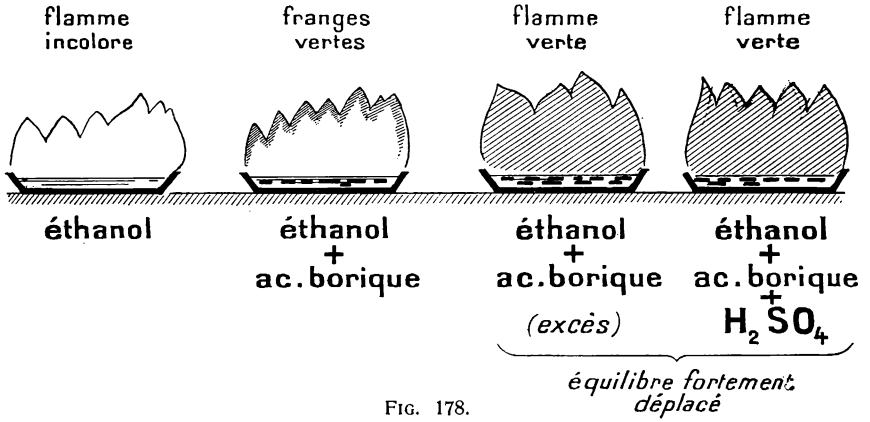


FIG. 178.

de l'éthanol avec un large *excès d'acide borique*; de l'éthanol, de l'acide borique et de l'*acide sulfurique.*

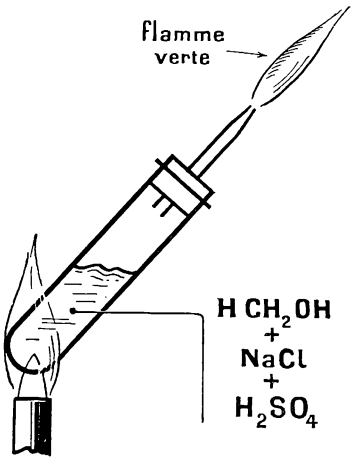


FIG. 179.
Formation du chlorure de méthyle.

Après avoir rendu, autant que possible, homogène le contenu de chacune des soucoupes, approchons-en une flamme. Dans la première, l'alcool brûle avec sa flamme-témoin, *incolore*. Dans les autres la flamme *verte* due au borate d'éthyle apparaît, faiblement en (2), beaucoup plus nettement en (3) et (4). Dans ces deux derniers récipients on a fortement déplacé l'équilibre éventuel, en (3) par l'addition d'un *grand excès d'acide*, en (4) par élimination de l'eau grâce à l'*acide sulfurique* qui la fixe.

2. Chlorure de méthyle. — En chauffant modérément un mélange de *chlorure de sodium*, *méthanol*, *acide sulfurique* (fig. 179) on obtient un dégagement de chlorure de méthyle, gazeux, combustible avec une flamme verte ou frangée de vert. Ici, l'acide sulfurique joue un rôle triple :

— il attaque le chlorure de sodium et *libère* l'*acide chlorhydrique* qui, avec le méthanol, donne le chlorure de méthyle;

— il *catalyse* l'estérification;

— il *élimine*, comme déshydratant, l'*eau* formée.

La réaction principale est donc, dans ces conditions, non équilibrée

$$HCl + HCH_2OH \longrightarrow H_2O + \overrightarrow{CH_3Cl}.$$

3. Acétate d'éthyle. — Dans un ballon (fig. 180) chauffons de l'*acétate de sodium* fondu, concassé (environ 15 g), avec un mélange d'*alcool éthylique* à 95° G. L. (12 cm³) et de l'*acide sulfurique* concentré (15 cm³), mélange obtenu en refroidissant constamment. Une distillation lente permet de recueillir un liquide à odeur agréable : l'*acétate d'éthyle* $CH_3CO_2C_2H_5$. L'estérification a été accélérée par la chauffe et la présence d'acide sulfurique, catalyseur. L'équilibre *estérification* $\rightleftarrows$ *hydrolyse* a été rendu impossible par l'acide sulfurique qui fixe l'eau et par la distillation qui élimine l'ester au fur et à mesure de sa formation.

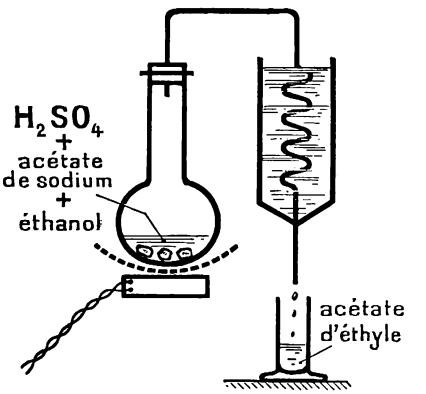


FIG. 180. — *Formation de l'acétate d'éthyle.*

4. Formiate d'éthyle. — Un mélange d'*alcool* à 95° G. L. et d'acide *sulfurique* concentré, à volumes égaux, est réalisé, en refroidissant régulièrement. On le verse dans un ballon qui contient déjà du *formiate de sodium*. On chauffe très doucement pour distiller l'ester fourni par la réaction principale (fig. 181) :

$$HCOOH + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{formiate d'éthyle.}}{HCO_2C_2H_5} + H_2O.$$

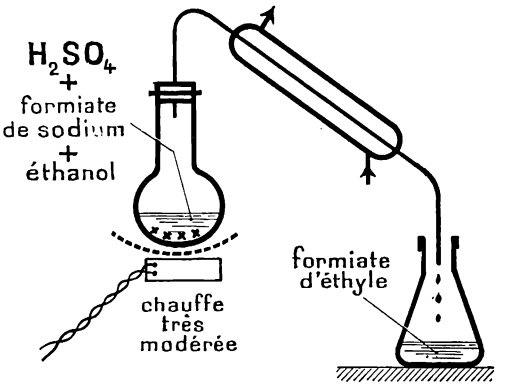


FIG. 181. — *Obtention du formiate d'éthyle.*

Là encore la réaction est complète, car l'ester, *distillé, ne peut subir l'hydrolyse.* C'est un liquide à odeur agréable (essence de rhum), qui demande à être rectifié si on veut l'obtenir très pur.

5. Emploi des chlorures d'acides et des anhydrides d'acides. — Par action sur les alcools des chlorures et anhydrides d'acides, les esters prennent naissance, mais il ne se forme pas d'eau, ce qui rend l'hydrolyse impossible :

Exemples :

$$\underset{\textit{chlorure d'acétyle}}{CH_3COCl} + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{acétate d'éthyle}}{CH_3CO_2C_2H_5} + HCl$$

$$\underset{\textit{anhydride acétique}}{(CH_3CO)_2O} + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{acétate d'éthyle.}}{CH_3CO_2C_2H_5} + CH_3CO_2H.$$

Cependant, comme les chlorures d'acides et anhydrides d'acides sont généralement beaucoup plus coûteux que les acides, ces réactions ont des applications limitées aux laboratoires, ou a quelques fabrications industrielles spéciales comme la *préparation des films d'acétate de cellulose* par action de l'anhydride acétique sur la cellulose, polyalcool.

170. PROPRIÉTÉS DES ESTERS.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les esters de faible condensation en carbone sont le plus souvent des *liquides incolores*, mobiles, *odorants*, *insolubles dans l'eau*, mais solubles dans l'alcool et l'éther. Eux-mêmes sont parfois de bons *solvants*. Les termes supérieurs sont *solides* (cires, résines, corps gras).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

a) Oxydation. — De nombreux esters sont combustibles (chlorure de méthyle, d'éthyle, acétate d'amyle, suifs, huiles diverses); leur combustion complète donne du gaz carbonique et de l'eau.

b) Hydrolyse (v. plus haut).

c) Saponification. — C'est une réaction très importante des *bases fortes* sur les esters.

En chauffant, par exemple, l'acétate d'éthyle, avec de la *soude* l'ester est décomposé et il se forme de l'acétate de sodium et de l'alcool éthylique :

$$CH_3CO_2C_2H_5 + NaOH \longrightarrow NaCH_3CO_2 + C_2H_5OH.$$

Cette réaction, comparée à l'hydrolyse, présente deux caractères très distincts : *elle est* ***rapide et totale, donc irréversible.***

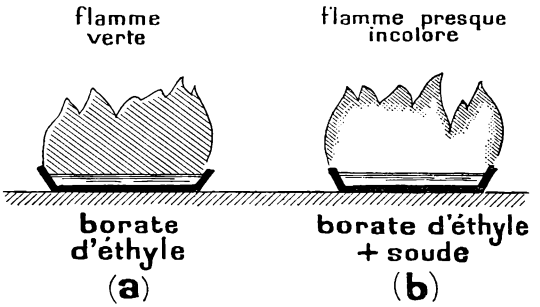


FIG. 182. — *Saponification du borate d'éthyle.*

Expérience (fig. 182) :

Versons du borate d'éthyle, liquide, dans deux soucoupes (*a*) et (*b*). Dans l'une ajoutons une solution de soude et rendons le mélange homogène. En (a) le borate d'éthyle brûle avec une flamme verte; en (b) la flamme reste pratiquement incolore : le borate d'éthyle a été *saponifié* rapidement et totalement.

La saponification est une opération industrielle de grand intérêt. Elle permet, prenant comme matières premières de nombreux esters naturels, de préparer des *alcools*, des *sels d'acides organiques*. En particulier, nous verrons bientôt qu'elle domine l'industrie du *glycérol* (glycérine) et des *savons*.

d) Action de l'ammoniac.

Les esters d'acides minéraux réagissent pour former des **amines** :

$$\underset{\text{iodure d'éthyle}}{IC_2H_5} + HNH_2 \longrightarrow HI + \underset{\text{éthylamine.}}{C_2H_5NH_2}.$$

Les esters d'acides organiques donnent des **amides** :

$$\underset{\text{acétate d'éthyle.}}{CH_3CO_2C_2H_5} + HNH_2 \longrightarrow C_2H_5OH + \underset{\text{acétamide}}{CH_3CONH_2}.$$

Ces deux réactions constituent deux moyens d'introduire un atome d'*azote* dans les molécules organiques.

171. FORMULE GÉNÉRALE. VARIÉTÉ DES ESTERS.

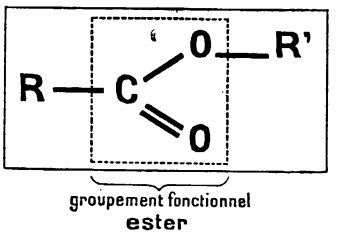
D'après ce qui précède, il est possible de dégager le groupement fonctionnel des esters. Remarquons tout d'abord qu'il faut distinguer deux catégories selon la nature de l'acide générateur :

a) Acides minéraux. — La formule des acides minéraux s'écrivant $\mathcal{A}\mathbf{H}$, celle des alcools **ROH**, l'élimination d'eau par estérification forme la molécule

$$\boxed{\mathcal{A}\mathbf{R}}$$

Exemples : $\mathbf{ClCH_3}$: *chlorure de méthyle;* $\mathbf{IC_2H_5}$: *iodure d'éthyle;* $\mathbf{NO_3C_2H_5}$: *nitrate d'éthyle.* On réserve souvent à ces corps le nom d'***éthers-sels.***

b) Acides organiques. — Partant de la formule $\mathbf{R-C}\begin{matrix}\mathbf{O-H}\\ \diagdown\\ \mathbf{O}\end{matrix}$ et de celle d'un alcool **R'OH** on obtient, pour l'ester :



Ces composés sont toujours désignés sous le nom d'***esters.***

Comme les sels de la Chimie minérale, les esters (parmi lesquels on fait généralement entre les ethers-sels malgré certaines différences dans les préparations et les propriétés) sont en Chimie organique très nombreux et variés. Une classification commode permet d'envisager, sur le plan pratique :

a) des matières premières :

les *corps gras* (étudiés au chapitre suivant),

les *essences* naturelles comme : formiate de méthyle, formiate d'éthyle (essence de rhum), acétate de méthyle, acétate d'éthyle (bouquet des vins), acétate d'amyle (essence de poire), butyrate d'éthyle (essence d'ananas), nitrite d'éthyle (essence de pomme), valérate d'amyle ($C_4H_9CO_2C_5H_{11}$) (odeur de pomme).... Ces essences, retirées de certaines plantes, et encore beaucoup d'autres (d'ail, de géranium, ...) servent de points de départ pour la fabrication des alcools et acides correspondants, pour la parfumerie et les industries alimentaires.

les *cires* (cire d'abeilles).

b) des agents de synthèses très actifs. — Ce sont surtout les éthers-sels des *hydracides* **HCl, HBr, HI** : chlorure d'éthyle, chlorure de méthyle, iodure d'éthyle, iodure de méthyle. Nous avons vu leur intervention pour introduire, selon la synthèse de Würtz (§ 86), des radicaux méthyle ($\mathbf{CH_3}$), éthyle ($\mathbf{C_2H_5}$), etc., dans les molécules organiques.

c) des produits fabriqués. — Parmi les esters les plus employés dans la vie courante, mentionnons :

l'acétate d'éthyle, dissolvant;
le chlorure de méthyle, réfrigérant;
le chlorure d'éthyle, anesthésique;
le bromure d'éthyle, extincteur d'incendie;
les acétates de cellulose pour films, soie artificielle, rhodoïd;
les nitrates de cellulose, cotons-poudres explosifs;
les nitrates du glycérol, explosifs, vernis.

Une place déjà importante, et sans doute de grand avenir, doit être faite aux **polyesters.** On obtient ces substances en enchaînant, par estérification, des *polyacides* et des *polyalcools.* Avec un *diacide* **HOOC — R — COOH** et un *diol* **HO — R′ — OH,** on peut par exemple obtenir un *polyester linéaire :*

... — OOC — R — COO — R′ — OOC — R — COO — R′ — OOC — ...

Par un choix judicieux d'acides et d'alcools on arrive à créer ainsi des « résines » qui, imprégnant des tissus en fibres de verre, atteignent des résistances mécaniques extraordinaires. Par moulage on en fabrique aujourd'hui des pièces d'assez grandes dimensions : carosseries d'automobiles, coques de bateaux.

EXERCICES

140. Quelles masses d'esters éthyliques obtient-on quand, sur une mole d'éthanol réagit une mole des acides suivants : acide chlorhydrique, acide nitrique, acide formique, acide acétique, acide butyrique?

Pourrait-on obtenir ces résultats quantitatifs en mélangeant, dans les différents cas, une mole d'alcool et une mole d'acide et en maintenant le mélange en vase clos à + 15° C, à + 150° C? Pour un des exemples pouvez-vous indiquer quel serait le rendement de l'opération? Y aurait-il avantage à porter la température par exemple à + 200° C? à + 600° C?

141. La figure 183 représente le schéma d'une expérience au cours de laquelle BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES purent observer en A, après avoir maintenu le tube coudé à 215° C pendant 24 heures, une estérification *totale.* Expliquer pourquoi. A quelles conditions doivent satisfaire l'alcool, l'acide, l'ester pour que l'expérience soit réalisable et probante?

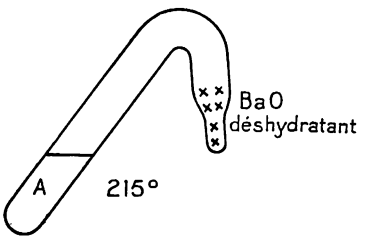


FIG. 183.

142. La formule moléculaire C_3H_7Cl est celle d'un composé saturé. Combien d'isomères sont possibles? Nommez ces isomères et donnez toutes les méthodes synthétiques pour les obtenir en précisant le type des réactions envisagées.

143. Voici quelques formules et noms de monoacides saturés et de monoalcools :

C_3H_7COOH acide butyrique
C_4H_9COOH acide valérique
$C_{15}H_{31}COOH$ acide palmitique
$C_3H_7CH_2OH$ alcool butylique primaire (2 isomères)
$C_4H_9CH_2OH$ alcool amylique primaire (3 isomères)
$C_{15}H_{31}CH_2OH$ alcool cétylique.

Ecrire les formules des esters suivants en les développant dans les cas possibles :

butyrate d'éthyle (essence d'ananas)
acétate d'amyle (essence de poire)
valérate d'amyle (essence de pomme)
palmitate de cétyle (blanc de baleine, analogue aux corps gras naturels).

Indiquer une préparation de l'alcool cétylique.

144. Quelle masse de méthanol peut-on obtenir en saponifiant 100 g de chlorure de méthyle?

145. On hydrate du propène; on traite le produit obtenu par le chlorure d'acétyle et, sur le corps résultant, on fait agir la soude. Écrire les réactions. A quels types se rattachent-elles?

Quels peuvent être les produits obtenus?

PROBLÈMES

27. 1° On chauffe un mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'un alcool inconnu R — OH. Formuler la réaction et en préciser les caractères.

2° On dose d'heure en heure l'acide qui reste dans le mélange et l'on trouve les résultats suivants :

Après 1 heure	0,57	molécule-gramme;
Après 2 heures	0,42	—
Après 3 heures	0,37	—
Après 4 heures	0,34	—
Après 5 heures	0,335	—
Après 6 heures	0,33	—
Après 7 heures	0,33	—

En déduire la courbe qui donne, en fonction du temps, le nombre x de molécules-gramme de l'ester qui s'est formé.

Soit A_1 le point de cette courbe qui correspond à $t = 1$ heure. Quelle est la signification chimique de la pente de la sécante OA_1 (O étant le point de rencontre des axes de coordonnées)?

3° On fait ensuite l'analyse quantitative de cet ester et l'on trouve que 0,51 g d'ester, traité par un excès d'oxyde de cuivre, donne 1,10 g de gaz carbonique et 0,45 g d'eau.

a) Quelle est la composition centésimale de l'ester?

b) Quelle est la formule brute, sachant que sa densité de vapeur est 3,51?

c) Quelle est la formule brute de l'alcool qui a été traité par l'acide acétique? Quel est le nom de cet alcool?

4° Quelles sont les formules développées possibles de cet ester?

Les résultats de l'expérience du paragraphe 2 permettent de choisir la formule vraie. Dire pourquoi et préciser la formule développée de l'alcool utilisé.

5° Existe-t-il des isomères de cet ester? Dans l'affirmative, dire quels sont ces isomères, en précisant de quel acide et de quel alcool dérive chacun d'eux. (*Liban.*)

28. La combustion de 0,653 g d'une substance organique ternaire X a donné 1,742 g de CO_2 et 0,653 g d'eau. D'autre part, une solution à 2 g de X dans 100 g d'acide acétique commence à se congeler à 16°,29. On sait que l'acide acétique pur se congèle à 16°,68 et qu'une solution à 1 g du corps $C_6H_6O_2$ dans 100 g d'acide acétique commence à se congeler à 16°,33.

1° Quelle est la composition centésimale de X?

2° Quelle est la formule moléculaire de X et quel en est le poids moléculaire exact?

3° On pense *a priori* que cette substance est un éther-sel. Comment pourrait-on, d'une manière simple, confirmer ou infirmer cette opinion?

4° On traite à l'ébullition 2 g d'une certaine essence neutre E, tenant la substance X parmi ses constituants, par 25 cm³ d'une solution de potasse à 0,5 mol. de KOH par litre. L'opération terminée, on constate que, pour neutraliser l'alcali restant en excès, il faut 15 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 mol. par litre.

Expliquer en quelques lignes ce qui s'est passé et déduire de là le poids de X contenu dans 100 g de l'essence E. (*Aix.*)

29. L'action d'un monoacide organique sur un alcool primaire a donné un ester. L'analyse élémentaire de 0,500 g de cet ester a donné 0,891 g de gaz carbonique et 0,360 g d'eau. D'autre part, la densité de vapeur de l'ester est 2,55.

1° Trouver la formule moléculaire de cet ester. Quelles en sont les formules développées possibles?

2° L'action de la soude sur cet ester donne un sel dont la masse est les 34/37 de celle de l'ester. En déduire la formule développée de l'ester.

3° 1 g de ce même ester est traité par l'eau. Au bout de quelques mois, on dose l'acidité du mélange avec une solution normale de soude (1 molécule-gramme par litre). Il faut 4,5 cm³ de cette solution pour neutraliser le mélange précédent. Quelle est la fraction de molécule d'ester non hydrolysé qui reste dans le mélange?

C = 12; O = 16; H = 1; Na = 23.

(*Clermont.*)

LECTURE

RECHERCHES SUR LES AFFINITÉS

par BERTHELOT et PEAN DE SAINT-GILLES

INTRODUCTION

L'étude de la chimie organique révèle des faits inattendus, presque sans analogues en chimie minérale et du plus haut intérêt dans la théorie des affinités. Il s'agit de l'intervention du temps et du rôle prépondérant rempli par certaines conditions d'équilibre, indépendantes de celles qui sont exprimées par les lois de Berthollet. Nulle part peut-être ces conditions et les effets qu'elles déterminent ne se présentent d'une manière plus frappante que dans les réactions des éthers composés, et spécialement dans leur formation et dans leur décomposition.

Les éthers constituent un type fondamental nouveau, qui caractérise la chimie organique, au même titre que le type salin caractérise la chimie minérale. Les réactions des éthers sont les modèles d'une infinité de phénomènes qui se retrouvent avec les mêmes traits essentiels, soit dans la chimie de nos laboratoires, soit dans les métamorphoses de la matière constitutive des êtres vivants.

Rappelons en quelques mots les propriétés les plus générales des composés éthérés. Les éthers sont formés par l'union des acides et des alcools; ils peuvent reproduire, en se décomposant, les acides et les alcools. De là le rapprochement si souvent énoncé entre les éthers, formés d'acides et d'alcools, et les sels, formés d'acides et de bases. Les éthers se prêtent d'ailleurs comme les sels, au moins dans certains cas, à des effets de double décomposition, soit entre eux, soit vis-à-vis des sels.

Cependant, si l'on examine avec plus d'attention les phénomènes, on reconnaît tout de suite que les analogies entre les éthers et les sels sont très superficielles et résident plutôt dans le jeu des formules que dans la marche effective des réactions. Il existe des différences très profondes qui tracent entre les éthers et les sels une ligne de démarcation parfaitement tranchée.

Pour parler d'abord des propriétés physiques, qui serait tenté de rapprocher l'éther acétique, ce liquide volatil, odorant, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les huiles et dans les essences, avec un acétate, quel qu'il fût?

Mais nous voulons insister surtout sur les différences chimiques, sur celles que l'on reconnaît en comparant la formation, la décomposition et les réactions essentielles de ces deux groupes de corps. Ces différences consistent principalement dans la lente progression des réactions éthérées, opposée à l'accomplissement presque instantané des réactions salines, et dans la combinaison toujours incomplète des alcools et des acides mis en présence, opposée à la combinaison totale des acides et des bases, lesquels se saturent, en général, suivant les rapports mêmes de leurs poids équivalents.

SECONDE PARTIE

DE LA COMBINAISON DES ACIDES AVEC LES ALCOOLS ENVISAGÉE D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE

I. — Caractères généraux.

Trois phénomènes essentiels caractérisent la combinaison d'un acide avec un alcool :

1) La combinaison s'opère d'une manière lente, progressive, avec une vitesse qui dépend des influences auxquelles le système est soumis; elle n'est jamais immédiate, même dans les cas où un état de dissolution réciproque donne lieu à des systèmes parfaitement homogènes et qui demeurent tels jusqu'à la fin des expériences.

2) La combinaison n'est jamais complète, quelle que soit la durée du contact.

3) La proportion d'éther neutre, formée dans des conditions définies, tend vers une limite fixe.

Ces trois phénomènes s'observent également dans la décomposition des éthers neutres par l'eau, c'est-à-dire dans la réaction inverse de la précédente.

Les caractères généraux qui viennent d'être signalés comme présidant à la formation et à la décomposition des éthers, résultent de l'ensemble de nos recherches : pour les mettre en évidence dès le début de notre exposition, nous nous bornerons à citer quelques observations.

1) *La combinaison s'opère d'une manière progressive.*

Le 7 janvier 1862, on a pesé :

Acide acétique	241 gr 4
Alcool	185 gr.

c'est-à-dire des poids équivalents, on les a mélangés et on a placé le mélange dans une cave dont la température s'est maintenue entre 6° et 9° pendant toute la durée de l'expérience. La proportion d'acide éthérifiée (rapportée à 100 parties de l'acide primitif) a été trouvée

au bout de 1 jour égale à 0,9
au bout de 3 jours égale à 2,7
au bout de 72 jours égale à 26,0

2) *La combinaison n'est jamais complète :*

L'équivalent d'acide acétique et l'équivalent d'alcool étant maintenus en contact à la température ordinaire, pendant 277 jours, la proportion d'acide éthérifiée s'est élevée seulement aux 53,7 centièmes de l'acide primitif.

A 100°, au bout de 150 heures dans un mélange pareil, la proportion d'acide éthérifié s'élève à 65,0. A 269°, au bout de 100 h., elle s'élève à 69,8.

Nous citerons plus loin des expériences relatives à la réaction de plusieurs équivalents d'acide sur l'équivalent d'alcool et celle de plusieurs équivalents d'alcool avec un équivalent d'acide; ces expériences conduisent à la même conclusion.

3) *La proportion d'éther neutre formé tend vers une limite*

1 équivalent d'alcool et 1 équivalent d'acide benzoïque étant chauffés vers 200°,

Au bout de cinq heures, la proportion d'acide éthérifié, en centièmes du poids de l'acide primitif, s'élevait à 49,0

Au bout de 20 heures, la proportion d'acide éthérifié s'élevait à 66,3

Au bout de vingt-huit heures, elle a encore été trouvée égale à 66,5

Voici maintenant des faits relatifs aux propositions réciproques :

1) *La décomposition d'un éther par l'eau s'opère d'une manière progressive.*

1 équivalent d'éther benzoïque et 6 équivalents d'eau ont été chauffés vers 200° pendant sept heures. Au bout de ce temps, la proportion d'éther décomposé, en centièmes du poids de l'éther employé, s'élevait à 24,1.

Le même mélange, étant chauffé vers 200° pendant 20 heures, la proportion d'éther décomposée a été trouvée égale à 54,6.

2) *La décomposition d'un éther par l'eau n'est jamais complète.*

L'équivalent d'éther benzoïque et 166 équivalents d'eau étant chauffés vers 200°,

Au bout de 2 heures, la proportion d'éther décomposé s'élevait à 18,2.

Au bout de 6 heures elle s'élevait à 47,0.

Au bout de 16 heures à 88,8.

Ce dernier terme n'a pas été dépassé.

3) *La proportion d'éther décomposé tend vers une limite.*

1 équivalent d'éther benzoïque et 2 équivalents d'eau étant chauffés vers 200°, pendant 24 heures la proportion d'éther neutre décomposé s'élevait à 33,3.

Ce nombre ne saurait être dépassé sensiblement car la proportion maximum d'acide qui peut demeurer libre, par suite de la réaction complète de l'alcool et de l'acide benzoïque à équivalents égaux, s'élève précisément à $100 - 66,5 = 33,5$

d'après une expérience citée précédemment.

L'identité de limite ainsi établie par l'expérience résulte d'ailleurs *a priori* de l'équivalence pondérale des deux systèmes.

1 acide + 1 alcool : $C_4 H_6 O_2 + C_4 H_4 O_4$

1 éther + 2 eau : $C_2 H_2 O_4 + 2 H O$.

Les caractères généraux de la formation et de la décomposition des éthers étaient ainsi définis par des faits, nous allons maintenant étudier le phénomène de plus près.

Cette étude comprend deux objets essentiels :

1° la détermination des conditions qui peuvent influer sur la combinaison (ou sur la décomposition), pour la ralentir ou l'accélérer;

2° la détermination des conditions qui peuvent influer sur la limite vers laquelle tendent les phénomènes.

Nous commencerons par examiner la marche des réactions et les influences qui la modifient; sans la connaissance des faits qui y sont relatifs, l'étude de la limite présenterait beaucoup d'obscurité.

2. — Des conditions qui peuvent influer sur la marche et la durée des réactions.

La durée des réactions progressives qui se produisent par le contact des acides et des alcools, ou par celui des éthers et de l'eau peut varier entre des limites extrêmement étendues. Nous avons fait à cet égard de très nombreuses expériences dont la durée a varié depuis un jour jusqu'à plus d'une année, à la température ordinaire; depuis quelques heures jusqu'à cinq cents heures, à 100°; depuis quelques heures, jusqu'à 460 heures consécutives, à 200°; depuis quelques heures jusqu'à cent heures, à 260°.

La température a varié depuis 6° jusqu'à 260°.

La pression a varié depuis quelques millimètres jusqu'à une centaine d'atmosphères.

L'état des corps a été tantôt solide, tantôt liquide, tantôt gazeux.

Les systèmes mis en expériences ont été tantôt homogènes, tantôt hétérogènes.

Nous avons opéré sur les corps simplement mélangés, et sur les corps dissous dans les véhicules étrangers aux réactions.

Enfin nous avons fait varier la nature des substances employées et leurs proportions relatives.

Au premier abord, il semble difficile de coordonner cette multitude de faits en apparence assez discordants et de les rattacher à des lois régulières; toutefois une comparaison attentive ne tarde pas à prouver qu'ils obéissent à certaines causes déterminées, dont il est possible d'écrire et d'analyser le mode d'action. Il suffit, en effet, soit d'éliminer l'une de ces causes, soit de la faire varier seule, les autres conditions demeurant les mêmes, pour faire apparaître au gré de l'observateur, telle ou telle modification générale dans la marche des phénomènes.

Relevez, dans ces passages du célèbre mémoire sur les équilibres chimiques, les quatre ou cinq phrases les plus importantes.

Traduisez par des graphiques les données numériques. Retrouvez-vous les principaux caractères qui marquent l'évolution des réactions d'estérification et d'hydrolyse?

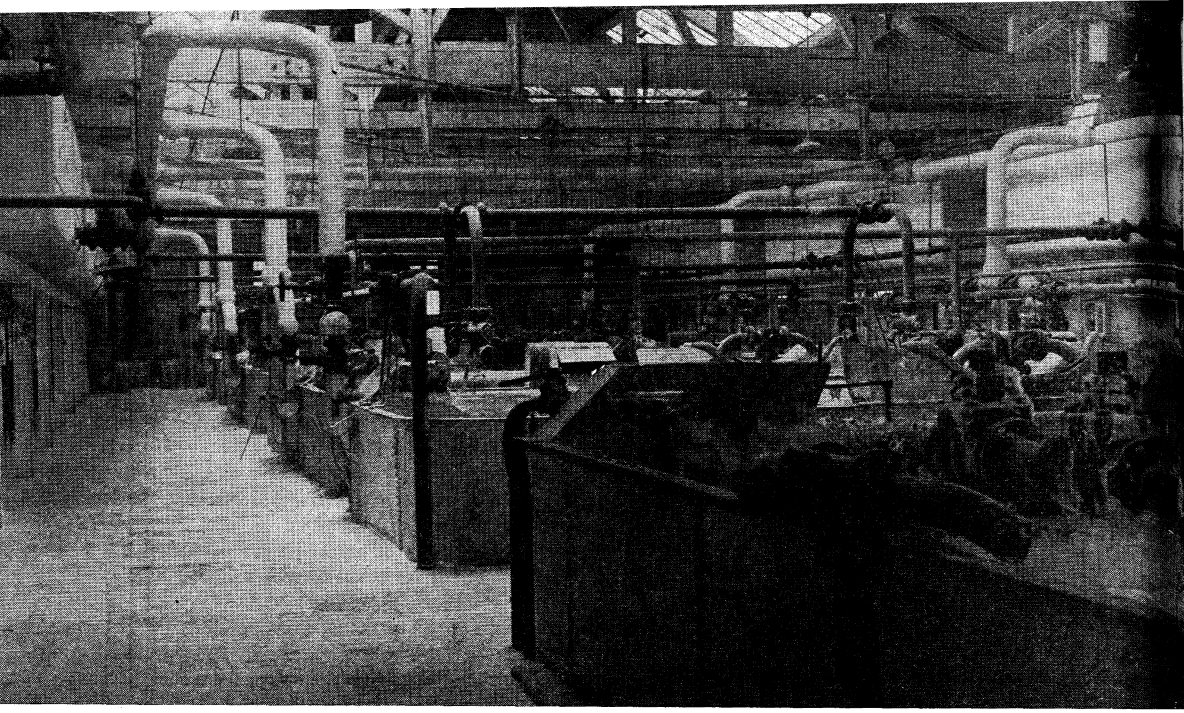


Photo Savonneries Lever.

FIG. 184. — *Salle de fabrication du savon.*

CHAPITRE XVI

LES CORPS GRAS

172. DÉFINITION. CLASSIFICATION PRATIQUE. — On désigne sous le nom général de *corps gras* ou ***lipides*** certaines substances que les animaux et les végétaux élaborent et mettent en réserve, au cours de leur croissance.

Ils se localisent dans les tissus *adipeux* des animaux (suif, saindoux), dans les *sécrétions* (lait), dans les *fruits* (olives, arachides), dans les *graines* (colza, lin, ricin).

On les classe d'après leur température de ramollissement ou de fusion pâteuse :

les **huiles** fondent à une température inférieure à + 15 °C,
les **beurres** sont aisément ramollis vers + 30 °C,
les **graisses** fondent au-dessous de + 40 °C,
les **suifs** fondent au-dessus de + 40 °C.

173. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les corps gras ont une *densité inférieure à* 1 ($0{,}85 < d < 0{,}95$).

Ils sont *insolubles dans l'eau*, mais solubles dans de nombreux liquides organiques : sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, éther, benzène (fig 185), trichloroéthylène, tétrachloroacétylène, alcool éthylique chaud, etc. Cette propriété est largement mise à profit pour le dégraissage des vêtements et pour l'extraction industrielle des corps gras.

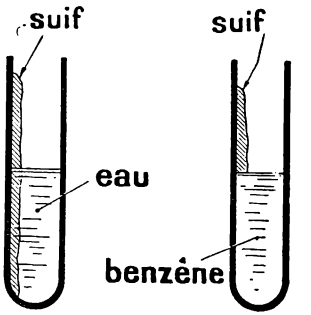


FIG. 185. — *Le benzène dissout les corps gras.*

Ils sont *mous et onctueux au toucher* et laissent sur le papier une tache translucide (taches de graisse, d'huile). Introduits en couche mince entre deux surfaces qui glissent l'une sur l'autre, ils diminuent considérablement le frottement (*lubrification* de moteurs à l'huile de ricin).

Ils sont *facilement fusibles mais assez peu volatils* (fig. 186). Les bains d'huile permettent, dans les laboratoires, de chauffer des récipients comme au bain-marie, jusqu'à 200 °C environ sans décomposition de l'huile. Il faut signaler, à cet égard, le grave danger des brûlures provoquées par l'huile « bouillante ».

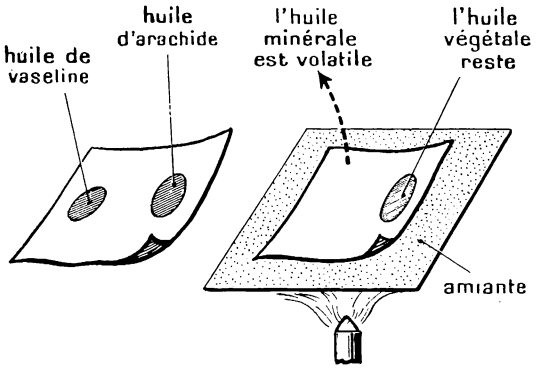


FIG. 186. — *La distinction entre une huile* ***minérale*** *(carbures d'hydrogène) et une huile* ***végétale*** *(véritable corps gras) est facile, par élévation de température; l'huile végétale est moins volatile.*

La stabilité des corps gras est assez grande puisqu'ils peuvent supporter l'ébullition sans décomposition totale. Cependant, portés à 350 °C environ, ils sont détruits de manière complexe, avec dégagement de nombreux produits dont l'aldéhyde acrylique ou *acroléine* $CH_2 = CH - CHO$, lacrymogène, à odeur suffocante d'huile âcre. C'est ce qui arrive quand une goutte d'huile ou de graisse tombe sur un fourneau au rouge. A température encore plus élevée la décomposition donne des gaz combustibles.

174. FONCTION CHIMIQUE DES CORPS GRAS.

La nature chimique des corps gras est restée longtemps inconnue; leur constitution et leur fonction furent établies par le chimiste français CHEVREUL (1).

A. *LES CORPS GRAS SONT DES MÉLANGES D'UN PETIT NOMBRE DE CORPS PURS.*

Expériences. — ***1.*** Refroidissons énergiquement de l'huile d'olive, dans un tube à essais entouré de glace fondante (fig. 187); elle se sépare en deux portions : l'une est liquide incolore; l'autre est solide, blanchâtre et on peut l'isoler par filtration à froid. Le liquide est l'*oléine*, corps pur qui fond à — 6 °C; le solide est la *palmitine*, autre corps pur qui fond à + 60°. Mélangées en proportions variables, ces deux substances donnent différentes sortes d'huiles d'olives, d'arachides, etc.

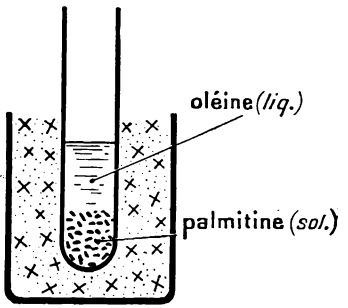


FIG. 187. — *Séparation, par refroidissement, de l'oléine et de la palmitine.*

2. Comprimons dans un petit filtre-presse du suif de bœuf ramolli vers + 40 °C. Un liquide se sépare : l'*oléine*. Si le résidu solide est traité par l'éther une partie passe en solution, l'autre reste insoluble : c'est un corps pur nouveau : la *stéarine*. De la solution par évaporation de l'éther on peut retirer de la *palmitine*. Le suif est donc un mélange des trois substances pures : oléine, palmitine, stéarine.

Chevreul a ainsi montré que tous les corps gras sont formés par des mélanges, en proportions différentes, de quelques corps purs, nommés depuis ***glycérides***, dont les principaux sont :

la **stéarine,** rencontrée surtout dans les *graisses, suifs*;
la **palmitine,** qui entre dans la composition de *presque tous les corps gras*;
l'**oléine,** constituant principal des *huiles;*
la **butyrine,** trouvée surtout dans les *beurres.*

B. *LES GLYCÉRIDES SONT DES ESTERS.*

Les glycérides, CHEVREUL l'a montré, sont des ***esters***.

1. Leur *hydrolyse* donne un acide gras et un alcool, la glycérine appelée encore **glycérol** :

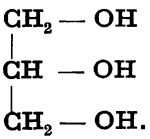
$$\text{corps gras} + \mathbf{H_2O} \rightleftarrows \text{acide gras} + \text{glycérol}$$

(1) CHEVREUL (v. notice biographique).

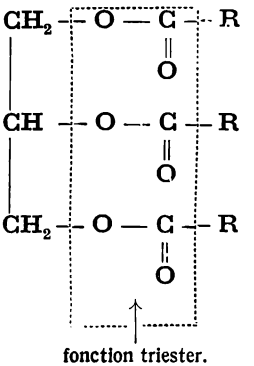
2. Leur *saponification* donne un **sel d'acide gras** et un alcool, la **glycérine** :

$$\text{Corps gras} + \mathbf{NaOH} \longrightarrow \text{sel de sodium d'un acide gras} + \text{glycérol}$$

Or, nous avons déjà mentionné que le glycérol est un triol (§ 128) :



Quant aux acides gras, ce sont (§ 161) des monoacides à chaîne droite, saturée ou non, de formule générale : $R-C(=O)-O-H$. Un glycéride a, par suite, la formule :



Conclusion :

Les corps gras sont donc des ***mélanges de glycérides, triesters*** *dérivant d'un même alcool, le glycérol, et de quelques acides gras dont les principaux sont les acides butyrique, palmitique, stéarique, oléique.*

175. APPLICATIONS.

Les glycérides, composés organiques, se prêtent aux réactions habituelles d'*oxydation*, de *destruction* par les halogènes, d'*hydrogénation*. Leur fonction chimique d'esters conduit, par ailleurs, à des *hydrolyses* et *saponifications* de grande importance industrielle.

a) OXYDATION. — La combustion vive des corps gras est assez facile (lampes à huile, chandelles de suif). Les acides gras sont également combustibles, comme l'acide stéarique avec lequel on fait les bougies. Mais généralement la combustion est incomplète; la flamme est *éclairante* et *fuligineuse* (fig. 188).

L'oxydation lente, moins perceptible, se produit cependant dans l'air, même à la température ordinaire. C'est par oxydation lente que des chiffons gras entassés s'échauffent au point de s'enflammer parfois! L'oxydation lente détermine le *durcissement* de certaines huiles : huiles de lin, de noix... pour la peinture. Des « siccatifs » contenant des sels de manganèse, de la litharge... accélèrent le durcissement par catalyse. Les huiles *non siccatives* comme l'huile d'olives, d'amandes, subissent dans l'air un simple rancissement, sans durcir.

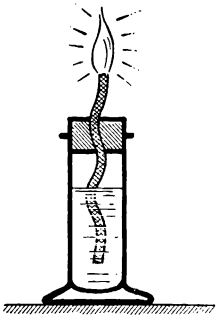


FIG. 188. — *Combustion de l'huile.*

b) DESTRUCTION PAR LE CHLORE. — Le chlore, le brome... détruisent les corps gras, s'unissant à l'hydrogène pour donner les hydracides. Dans le chlore, une bougie ou une chandelle, allumées dans l'air, continuent leur combustion en dégageant du gaz chlorhydrique et un dépôt de carbone (fig. 189).

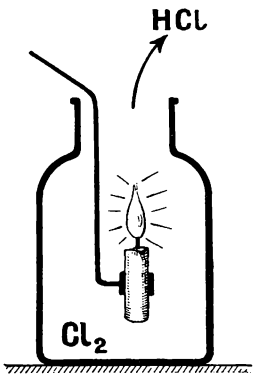


FIG. 189. — *Action du chlore sur un corps gras (ou un acide gras).*

c) HYDROGÉNATION. — Les glycérides non saturés subissent l'*hydrogénation.* C'est le cas de l'*oléine*, dérivé de l'acide oléique non saturé :

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CO_2H.$$

L'opération, aujourd'hui industrielle, s'effectue en autoclave, à 150°, en envoyant un courant d'hydrogène comprimé à travers de l'huile en présence d'un catalyseur, le *nickel.* L'oléine est alors transformée en *stéarine*, ester de l'acide stéarique $CH_3 - (CH_2)_{14} - CO_2H$ saturé. Ce passage des huiles aux graisses permet d'utiliser de nombreux corps gras de faible valeur marchande, huiles mal odorantes de poissons ou de cétacés, huile de soja..., etc. Ces produits sont des mélanges de glycérides dont les acides sont souvent polyéthyléniques, moins saturés encore, par conséquent, que l'acide oléique. L'hydrogénation catalytique, en saturant les doubles liaisons, livre des substances solides, désodorisées; certaines sont alors propres à la consommation, d'autres servent à fabriquer des savons.

176. HYDROLYSE. FABRICATION DES ACIDES GRAS.

Ecrivons l'hydrolyse de la stéarine :

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - COOC_{17}H_{35} & HOH & CH_2 - OH \\ | & & | \\ CH - COOC_{17}H_{35} + HOH \rightleftharpoons 3\ C_{17}H_{35}COOH + & & CH - OH \\ | & & | \\ CH_2 - COOC_{17}H_{35} & HOH & CH_2 - OH \end{array}$$

stéarine — eau — acide stéarique — glycérol.

De là dérive le procédé industriel de fabrication de l'acide stéarique et de l'acide palmitique en particulier.

On charge un autoclave de quelques mètres cubes (fig. 190) de suif de bœuf, d'huile de palme, etc. De la vapeur d'eau sous pression est envoyée dans l'appareil que l'on maintient vers 170 °C à 8 ou 10 atmosphères. On a additionné la masse traitée de 2 à 4 % de catalyseur (chaux, acide sulfurique) ou d'une diastase très active, tirée de la graine de ricin : *la lipasséidine*. Après huit heures environ, on arrête l'arrivée de vapeur et, par décantation, on obtient deux couches : au fond de la cuve se rassemble de l'*eau glycérineuse*; au-dessus flotte la *couche des acides gras*, dont une partie a donné des sels de calcium si la catalyse a été effectuée par la chaux. Après passage au filtre-presse on purifie les acides gras par distillation sous pression réduite, pour en retirer l'acide oléique liquide. Le mélange des acides palmitique et stéarique, coulé dans des moules cylindriques dont les axes sont occupés par des mèches de coton tressé, donne les *bougies*.

Remarquons que c'est par un commencement d'hydrolyse, avec oxydation partielle de l'acide butyrique, que le beurre rancit.

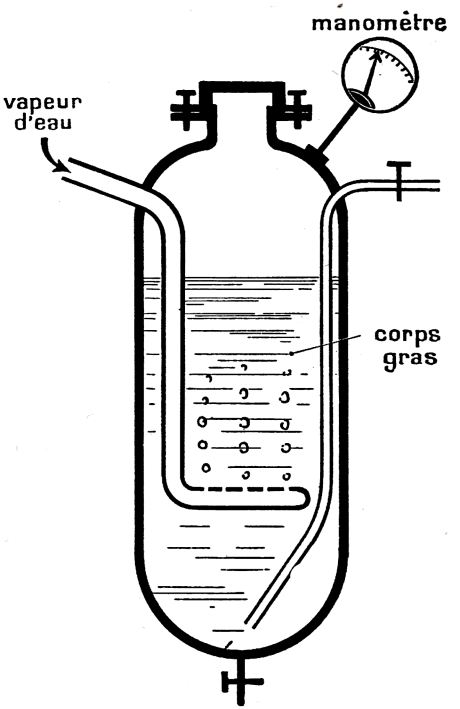


FIG. 190. — *Cuve pour hydrolyse industrielle des corps gras.*

177. SAPONIFICATION. FABRICATION DES SAVONS.

Expérience (fig. 191). — Dans une capsule chauffée au bain de sable on introduit

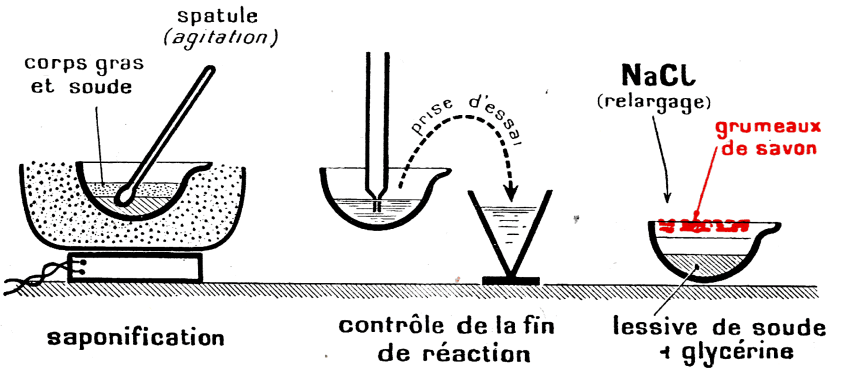


FIG. 191. — *Préparation d'un savon.*

de l'huile (arachide, colza, noix, olive...) ou de la graisse; on ajoute une solution concentrée de soude. On chauffe régulièrement, au voisinage de l'ébullition, en brassant patiemment pour établir un bon contact entre les produits, car, les corps gras étant insolubles dans l'eau, la réaction avec la soude est lente et peut durer deux à trois heures. De temps à autre, une prise d'essai est faite dans le liquide et versée dans de l'eau chaude. Quand elle s'y dissout totalement, le corps gras initial a disparu; il a été *saponifié*. Avec la stéarine la réaction se formule :

$$\begin{array}{l} CH_2-COOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-COOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-COOC_{17}H_{35} \end{array} + \begin{array}{l} NaOH \\ NaOH \\ NaOH \end{array} \longrightarrow 3\,NaC_{17}H_{35}COO + \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

stéarine — soude — stéarate de sodium — glycérol.

Le stéarate de sodium est un *savon* qu'il faut séparer. On ajoute alors dans le bain du chlorure de sodium et on agite. Insoluble dans l'eau salée, le savon surnage et se sépare, liquide et chaud. On peut alors le couler et obtenir, par refroidissement, un pain. L'addition de sel marin, qui rassemble le savon, est appelée *relargage*.

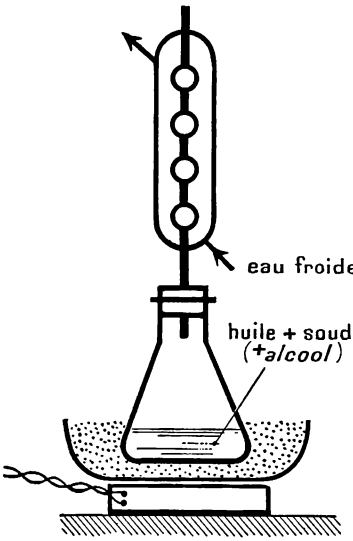


FIG. 192. — *Saponification rapide de l'huile.*

Remarque : saponification plus rapide. — L'addition d'un alcool (méthanol ou éthanol) dans lequel sont solubles à la fois la soude et les corps gras facilite largement leur contact.

On introduit dans une fiole conique quelques centimètres cubes d'huile et un volume 5 à 6 fois supérieur d'une solution de soude dans l'alcool dénaturé (solution 50 g/l). En chauffant doucement au bain de sable ou sur une plaque d'amiante et en ramenant toujours dans la fiole, grâce à un réfrigérant ascendant, les vapeurs d'alcool qui s'échapperaient sans cette précaution, la saponification demande moins d'une demi-heure (fig. 192).

Dans l'industrie on prend comme matières premières des corps gras non comestibles : huile de coprah, de coton, suifs, déchets de graisses.... La fabrication comprend trois phases :

1° **Empâtage.** Dans de grandes chaudières on chauffe une solution peu concentrée de soude, à laquelle on incorpore peu à peu le corps gras à saponifier. Après quelques heures d'ébullition la masse devient homogène.

2° **Relargage.** On ajoute une solution concentrée de soude et de l'eau salée. Par brassage le savon monte à la surface.

3° **Coction.** Une troisième addition de soude en solution concentrée achève la saponification, pendant une dernière cuisson. On élimine l'eau salée, glycérineuse, contenant l'excès de soude.

Le savon reste donc dans la cuve; on peut le fondre et le couler; il ne doit plus contenir ni soude libre, ni glycérine. Après une purification, on obtient un *savon dur et blanc* : *savon de toilette* ou savon de Marseille.

Si la saponification s'est effectuée par la *potasse*, le savon de potassium ne peut subir le relargage. Il reste donc mélangé à de la glycérine et contient un peu de soude. C'est un savon mou, souvent *coloré en brun* : *savon industriel* ou pour gros nettoyages.

Remarque. — Seuls les savons obtenus avec les bases alcalines (savons de sodium et de potassium) sont solubles dans l'eau. Les sels des acides gras et des métaux tels que le baryum, le calcium, sont insolubles. Aussi le savonnage du linge ou des mains dans les eaux fortement calcaires se fait-il difficilement et sans mousse, à cause de la formation de savon de calcium qui précipite en grumeaux et s'élimine mal par frottement.

Photo Harlingue.
M. E. CHEVREUL.

EXERCICES

146. Quel est le volume d'air nécessaire pour la combustion totale :
a) d'une bougie d'acide stéarique de 60 g?
b) d'une chandelle de suif de 60 g, contenant les $\frac{3}{4}$ de son poids de stéarine et $\frac{1}{4}$ en palmitine?

147. Quelle est la variation relative de masse que subit l'oléine, par hydrogénation catalytique?

148. La fabrication d'un savon a demandé 1 t de soude. Quelle masse de glycérine a été fabriquée en même temps?

149. Quelle masse de glycérol obtient-on en saponifiant par la soude 100 kg de stéarine? Quelle est la masse du savon formé?

150. Écrire les formules demi-développées des acétates du glycérol. Quelles sont leurs fonctions chimiques?

151. Le *butadiène*, encore appelé *erythrène*, a comme formule $CH_2 = CH - CH = CH_2$. Traitée par le brome, la molécule se sature; puis l'action de l'acétate d'argent sur le nouveau corps conduit à la formation de bromure d'argent et d'un ester tétraacétique d'un alcool. En saponifiant cet ester par la soude on prépare l'alcool (tétraalcool appelé *érythritol*), analogue au glycérol.
Écrire cet enchaînement de réactions.

PROBLÈMES

30. On a traité 2 g d'un corps gras X, à chaud, par 500 mg de soude caustique. L'opération achevée, on constate qu'il reste 229 mg de soude non entrée en réaction.

1° Que s'est-il passé?

2° Quelle quantité de glycérine pourra-t-on extraire par saponification d'une tonne de X?

3° Quel poids d'acides gras pourra-t-on extraire par hydrolyse complète d'une tonne de X?

4° En supposant que ce corps gras ne renferme qu'une seule espèce d'acide, quel est le poids moléculaire de cet acide?

H = 1, **C** = 12, **Na** = 23.

(*La Réunion.*)

31. On traite 23 g de glycérine par un oxydant énergique. Donner les formules développées des corps susceptibles de se former, étant entendu que l'oxydation n'est toutefois pas suffisante pour provoquer une rupture de la molécule de glycérine. On isole, en totalité et à l'état pur, l'un des produits de l'oxydation. On constate, d'une part, que ce produit rougit le tournesol, d'autre part, qu'il réagit sur l'anhydride acétique.

De plus, ayant prélevé le dixième de son poids, on constate que 26 cm³ de liqueur titrée normale de soude sont nécessaires pour neutraliser complètement la matière.

Indiquer la formule du corps obtenu, et calculer le rendement de la réaction de ce produit.

C = 12; **O** = 16; **Na** = 23.

(*La Martinique.*)

32. Par réaction de l'acide nitrique concentré sur la glycérine à froid, on a obtenu un corps A qui contient 18,5 % d'azote.

1° Écrire la réaction. Quel est le corps A?

2° Quel volume d'air minimum faut-il pour brûler complètement 227 g de A? Quel serait, ramené aux conditions normales, le volume des gaz dégagés dans cette combustion?

3° Un récipient clos de 150 cm³ est exactement rempli avec 227 g de A. On détermine l'inflammation de A qui brûle instantanément et complètement sans que le récipient ait eu le temps de s'échauffer. Dans ces hypothèses, à quelle température seront portés les gaz de la combustion et quelle sera la pression développée instantanément dans le récipient?

La combustion complète de A dégage 360 500 calories par molécule-gramme. La chaleur spécifique moyenne, dans les conditions de l'expérience, des gaz de la combustion est de 10 calories par molécule-gramme de gaz. (*Aix-Marseille.*)

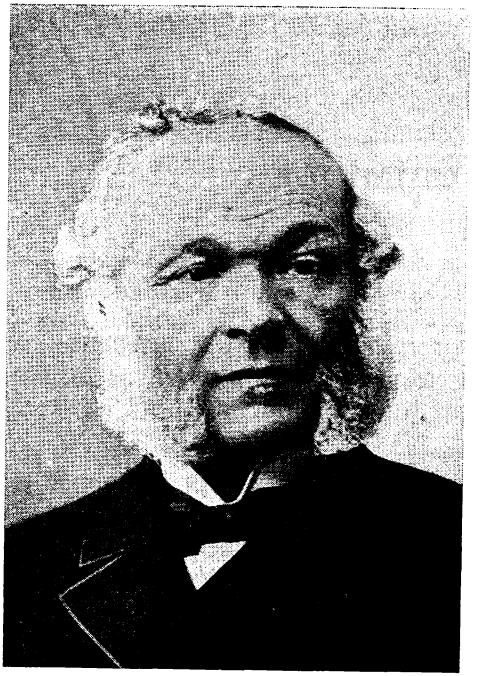


Photo Boyer.

FIG. 193. — WURTZ.

« Si l'on prend un des composés hydrogénés les plus simples, l'ammoniaque (1), *on peut remplacer dans cet alcali volatil une molécule* (2) *d'hydrogène par une molécule* (3) *de méthyle, CH_3, d'éthyle C_2H_5, d'amyle C_5H_{11}, et l'on obtient une série de composés qui ont une analogie de propriétés frappante avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes; je les désigne sous le nom de* méthylamine, *d'*éthylamine *et d'*amylamine.

*Ces bases, que je désignerai sous la dénomination générale d'*ammoniaques composés, *se forment dans des circonstances très variées... »*

WURTZ

(1) (2) (3). Nous dirions aujourd'hui : *ammoniac, atome, radical.*

CHAPITRE XVII

ÉTHYLAMINE $C_2H_5NH_2$

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

178. A la température ordinaire la monoéthylamine est un corps *gazeux ou liquide*, car sa température de liquéfaction normale est voisine de + 18 °C. Sous l'état liquide sa densité, à 0 °C, est 0,7; elle a l'odeur de l'ammoniac. Sa température de solidification est — 81 °C.

L'éthylamine est *très soluble dans l'eau* (1 000 litres dans 1 litre d'eau, vers + 15 °C).

L'éthylamine est un composé **assez stable** dont la molécule, chauffée à l'abri de l'air, ne se décompose qu'à température assez élevée.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

179. OXYDATION.

a) COMBUSTION.

L'éthylamine, à l'état de vapeur, brûle facilement. Portons à l'ébullition une solution aqueuse concentrée de ce corps (fig. 194); nous pouvons enflammer le gaz à l'orifice du tube à essais :

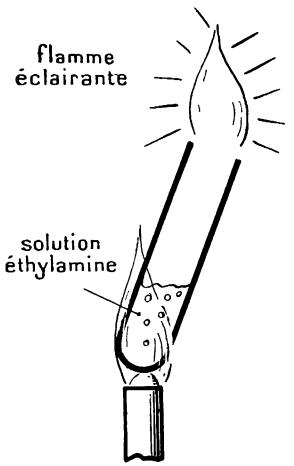


FIG. 194.
Combustion de l'éthylamine.

$$4\,C_2H_5NH_2 + 15\,O_2 \longrightarrow 8\,\overrightarrow{CO_2} + 14\,\overrightarrow{H_2O} + 2\,\overrightarrow{N_2}.$$

La flamme éclairante montre d'ailleurs qu'une telle combustion est incomplète. D'après l'équation chimique ci-dessus, il faudrait environ 19 litres d'air pour brûler entièrement 1 litre d'éthylamine à l'état gazeux.

b) ACTION DES OXYDANTS.

Une réaction particulière se produit avec l'acide nitreux HNO_2 :

$$C_2H_5N\!:\!H_2 + O\!:\!\rightleftharpoons N - OH \longrightarrow H_2O + C_2H_5OH + \overrightarrow{N_2}.$$

Il se forme de l'eau, de l'éthanol et un dégagement d'azote venant *par moitié* de l'éthylamine et *par moitié* de l'acide nitreux.

Les oxydants comme le bichromate de potassium ou le permanganate de potassium détruisent la molécule moins brutalement; il se forme en particulier de l'acide acétique; l'azote est libéré à l'état gazeux.

180. PROPRIÉTÉS BASIQUES DE LA SOLUTION.

La solution d'éthylamine présente des propriétés basiques analogues à celles de la solution d'ammoniac ou ammoniaque.

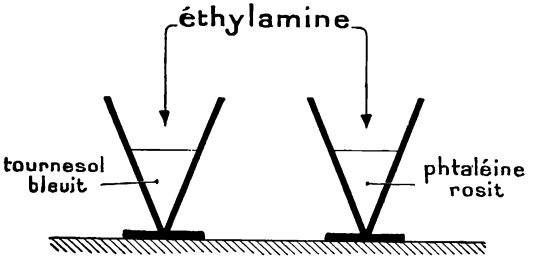


FIG. 195.

a) Électrolyse. — La solution est électrolysable.

b) Indicateurs colorés : Le *tournesol* sensible vire au bleu; la *phtaléine* vire au rouge violacé (fig. 195).

c) Action des acides. — Traitons une solution d'éthylamine par une solution d'acide chlorhydrique. Par évaporation nous pouvons isoler un corps solide cristallisé, analogue au chlorure d'ammonium NH_4Cl, dont la formule peut s'écrire :

$$C_2H_5NH_3, Cl.$$

On le nomme : *chlorure d'éthylammonium.*

D'ailleurs, comme l'ammoniac, l'éthylamine à l'état gazeux fournit, en présence de gaz chlorhydrique, des fumées blanches (fig. 196). Des réactions analogues conduisent aux corps suivants :

$C_2H_5NH_3HSO_4$ (sulfate monoéthylammonique) analogue à NH_4HSO_4 (sulfate monoammonique).

et $(C_2H_5NH_3)_2SO_4$ (sulfate diéthylammonique) analogue à $(NH_4)_2SO_4$ (sulfate diammonique).

Ces sels, chauffés avec une base forte (soude, chaux) libèrent l'éthylamine.

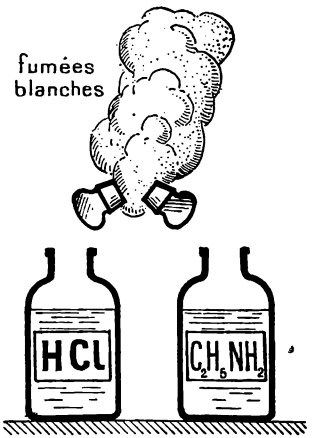


FIG. 196. — *Addition de l'éthylamine et du gaz chlorhydrique.*

d) Action des sels. — *Expérience* : Dans des solutions salines de sulfate de cuivre, chlorure ferrique, nitrate d'argent, versons goutte à goutte une solution d'éthylamine. Nous observons (fig. 197) :

— avec le *chlorure ferrique*, précipitation d'*hydroxyde ferrique* $Fe(OH)_3$, rouille

— avec le *sulfate de cuivre*, précipitation d'*hydroxyde cuivrique* $Cu(OH)_2$, bleu,

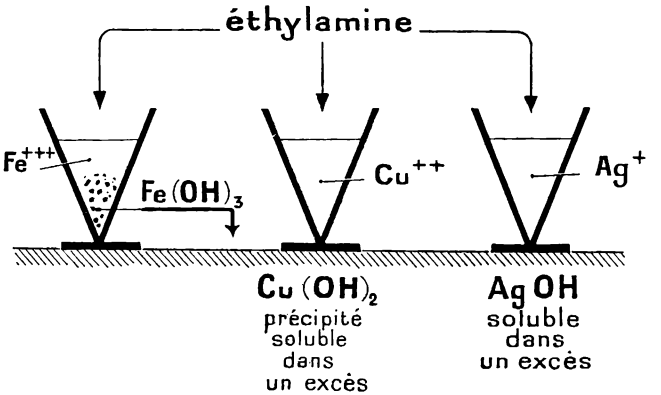


FIG. 197. — *Analogie de l'éthylamine et de l'ammoniaque.*

soluble dans un excès d'éthylamine en donnant une liqueur bleue, analogue à « l'eau céleste » qui est obtenue, dans les mêmes conditions, avec l'ammoniaque;

— avec le *nitrate d'argent* un précipité léger, brun, d'*hydroxyde d'argent*, qui *se dissout dans un excès* d'éthylamine.

Ces réactions correspondent très exactement à celles que l'on obtient en faisant agir l'ammoniaque sur les mêmes sels. Or les propriétés basiques de l'ammoniaque s'expliquent bien si on admet, dans cette solution, l'existence des *ions ammonium* NH_4^+. De même il faut concevoir dans les solutions d'éthylamine des ions :

$$\underset{\text{cation éthylammonium}}{[C_2H_5NH_3]^+} \quad \text{et} \quad \underset{\text{anion oxhydryle}}{OH^-}.$$

C'est bien ce que confirme l'étude physique de la dissociation électrolytique.

Comme l'ammoniaque, l'éthylamine en solution est une **base faible,** mais sa « force », comparée à celle de l'ammoniaque par la confrontation de leurs degrés de dissociations dans des conditions de mesures identiques, est environ 3 *fois celle de l'ammoniaque.* En somme, on peut dire, avec Wurtz qui en découvrit les caractères fondamentaux, que l'éthylamine est un « **ammoniac substitué** », dans lequel *le remplacement d'un atome d'hydrogène par un radical éthyl a exalté, en solution, la fonction basique.*

PRÉPARATION

181. MÉTHODE D'HOFMANN[1]. — L'éthylamine est préparée par action, sur l'ammoniac en solution dans l'alcool, du chlorure, ou, mieux, de l'iodure d'éthyle, en tube scellé, à 100 °C. La réaction globale s'écrit, schématiquement :

$$IC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{acide iodhydrique}}{HI} + \underset{\text{monoéthylamine}}{C_2H_5NH_2}.$$

En réalité l'opération est nettement plus complexe car :

a) La substitution peut affecter un deuxième et même un troisième atome d'hydrogène de l'ammoniac :

$$2\,C_2H_5I + NH_3 \longrightarrow 2\,HI + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{diéthylamine}$$

ou

$$3\,C_2H_5I + NH_3 \longrightarrow 3\,HI + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \quad \text{triéthylamine.}$$

b) L'acide iodhydrique formé en même temps que les trois éthylamines donne avec elles, comme avec l'ammoniac, des réactions d'addition. Il en résulte donc un mélange complexe, où, à côté des trois éthylamines, on trouve les composés NH_4I, $C_2H_5NH_3I$, $(C_2H_5)_2NH_2I$, $(C_2H_5)_3NHI$.

On peut en extraire la monoéthylamine par une séparation difficile.

(1) HOFMANN (V. notice biographique).

182. MÉTHODE DE SABATIER. — On fait passer un mélange d'éthanol et d'ammoniac sur de l'*oxyde de thorium* ThO_2, vers 350 °C. Il y a condensation, avec élimination d'eau :

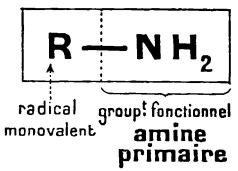
$$C_2H_5OH + HNH_2 \longrightarrow H_2O + C_2H_5NH_2.$$

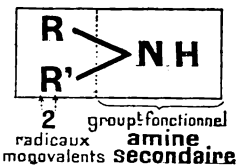
Comme dans le cas précédent, il se forme encore simultanément la di- et la triéthylamine; une séparation est nécessaire.

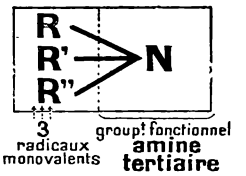
NOTIONS SUR LA FONCTION AMINE

183. L'éthylamine est un exemple important pris dans une catégorie de composés organiques nommés ***amines.***

Ces corps dérivent de l'ammoniac NH_3 dans la molécule duquel on a réalisé la substitution de 1, 2, *ou* 3 *atomes d'hydrogène par des radicaux alcoyles.* On connaît donc 3 classes d'amines, de formules







Ces substances ont des propriétés voisines de celles de l'ammoniac et de l'éthylamine :

— Ce sont des composés organiques *faciles à oxyder.*

— Ils se comportent comme des *bases faibles,* le caractère basique s'atténuant pour les termes supérieurs d'une même série de corps homologues.

Les amines prennent souvent naissance lors de la putréfaction de matières organiques azotées, en particulier lors de la décomposition de la chair des poissons de mer qui dégage une odeur si repoussante : Signalons, comme exemples :

a) les **méthylamines** : CH_3NH_2 : *mono-*; $(CH_3)_2NH$: *di-*; $(CH_3)_3N$: *triméthylamine* qu'on trouve dans la saumure de hareng;

b) les **diamines à structure linéaire,** telles
la *tétraméthylènediamine* : $NH_2 — (CH_2)_4 — NH_2$ (*putrescine*)
et la *pentaméthylènediamine* : $NH_2 — (CH_2)_5 — NH_2$ (*cadavérine*)
qui se forment dans la putréfaction des chairs.

c) l'**hexaméthylène diamine** $NH_2 — (CH_2)_6 — NH_2$ présente un intérêt particulier. Elle conduit à une matière très résistante qui, sous le nom de *nylon* reçoit aujourd'hui les utilisations les plus diverses (lecture p. 332).

EXERCICES

152. Quel est le volume gazeux formé par la combustion complète de 10 g de monoéthylamine?

153. On laisse tomber goutte à goutte une solution de monoéthylamine dans une solution de sulfate ferrique. Formuler la réaction; indiquer la masse du précipité obtenu quand 2 g de monoéthylamine ont réagi.

154. Quelle est la teneur en azote (% en masse) du nitrate d'éthylammonium?

155. Quelle est la densité gazeuse de la monoéthylamine? La comparer à celles de l'ammoniac, du gaz carbonique, de la triméthylamine.

156. Un mélange de propanol 1 et d'ammoniac passe sur de l'oxyde de thorium, vers 300 °C. Écrire les réactions possibles; donner les formules développées et les noms des corps obtenus.

PROBLÈMES

33. On fait réagir, en vase clos, 10,1 g de chlorure de méthyle sur un excès d'ammoniaque, de façon à ne former que de la monométhylamine, puis on neutralise le mélange par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec, à une très douce chaleur. On obtient ainsi un résidu sec pesant 6,7628 g, qu'on décompose par un grand excès de potasse solide, ce qui fournit 2,688 l à 0° et 760 mm d'un mélange gazeux pesant 2,375 g.

On demande :

1° de formuler les réactions chimiques qui se produisent dans les différentes opérations effectuées;

2° de déterminer la masse de méthylamine formée;

3° d'indiquer la fraction de chlorure de méthyle qui a réagi.

Oxygène = 16, carbone = 12, hydrogène = 1,01, azote = 14,01, chlore = 35,47.

(*Bacc. M. E.*)

34. On soumet à l'analyse 0,45 g d'un composé organique azoté et l'on trouve les résultats suivants :

H_2O	0,63 g
CO_2	0,88 g
NH_3	0,17 g

1° Quelle est la composition centésimale de ce composé? Trouver la formule possible.

2° 1 litre de ce composé considéré à l'état gazeux pèse environ 2 g dans les conditions normales de température et de pression. Quelle est sa masse moléculaire? En déduire la formule brute. Vérifier qu'elle correspond bien à l'analyse.

3° Quelles sont les formules développées que l'on peut attribuer à ce composé, dans l'hypothèse de l'azote trivalent?

Quelle est, en définitive, la formule développée à adopter, sachant que le corps a les propriétés d'une amine primaire?

H = 1 N = 14 C = 12

(Montpellier.)

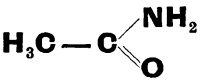
CHAPITRE XVIII

ACÉTAMIDE CH_3CONH_2

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

CONSTANTES PHYSIQUES. — L'*acétamide*, ou *éthanamide*, est un *solide* cristallisé incolore, à odeur de souris. Sa température de fusion est + 82 °C et sa température d'ébullition normale + 222 °C. Il est *soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther*. C'est une substance *hygroscopique*.

STRUCTURE ET STABILITÉ. — La formule moléculaire de l'acétamide est C_2H_5ON. Or l'acétamide provient de l'action de l'ammoniac sur le *chlorure d'acétyle* $CH_3 — CO — Cl$, par remplacement de l'atome Cl par le groupement NH_2. Aussi adopterons-nous la formule suivante, qui en dérive de façon naturelle et qui est en accord avec la plupart des propriétés de ce corps :



L'acétamide qui subit l'ébullition, à + 222 °C, sans se décomposer, est considéré comme un corps **assez stable**.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

184. ACTION DE L'OXYGÈNE.

1. COMBUSTION. — L'acétamide brûle *difficilement*.

2. OXYDATION PARTIELLE. — *Expérience* : Chauffons un mélange *acétamide-brome-soude*. Il se produit un dégagement gazeux à odeur d'ammoniac et combustible. Ce ne peut être que la *monométhylamine* CH_3NH_2. A la fin de la réaction le résidu est du *carbonate disodique* Na_2CO_3.

Le mélange de brome et de soude est équivalent à l'*hypobromite de sodium*, $[Na^+ + BrO^-]$, dont l'anion hypobromite BrO^- analogue à l'anion hypochlorite ClO^-, est instable et *oxydant*, d'après le schéma :

$$BrO^- \longrightarrow \underset{\text{ion bromure}}{Br^-} + \underset{\substack{\text{oxygène}\\ \text{actif.}}}{O}$$

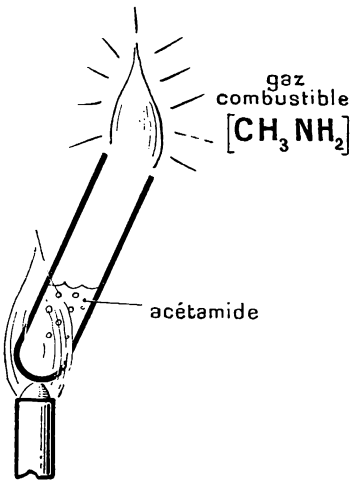


FIG. 198. — *Oxydation partielle de l'acétamide (dégradation d'Hofmann).*

Cet oxygène, en présence de soude, oxyde donc **1** atome de carbone de l'acétamide et l'anhydride carbonique formé passe à l'état de carbonate de sodium :

$$2NaOH + O + CH_3CONH_2 \longrightarrow \underset{\text{méthylamine}}{Na_2CO_3 + H_2O + CH_3NH_2}$$

Cette oxydation ménagée a modifié la molécule par la *suppression du groupe carbonyle CO*. Elle fait diminuer d'une unité la condensation en carbone. C'est la ***dégradation d'Hofmann***, qui peu être observée pour des corps analogues à l'acétamide, mais dont la chaîne carbonée est plus longue.

185. HYDRATATION ET DESHYDRATATION.

1. HYDRATATION. — Par chauffage en tube scellé, à 100° environ, ou encore par ébullition prolongée de sa solution, l'acétamide subit une hydratation, d'ailleurs limitée par la réaction inverse :

$$\underset{\text{acétamide}}{CH_3CONH_2} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{acétate d'ammonium}}{NH_4CH_3CO_2}$$

Remarque : Cette réaction est rapide et totale si on se place en milieu basique (soude) ou acide (acide chlorhydrique). Mais il faut remarquer que dans l'un ou l'autre cas l'acétate d'ammonium est alors détruit avec formation d'ammoniac gazeux, ce qui rend l'équilibre impossible.

2. DESHYDRATATION. — Chauffé à 100° en présence d'anhydride phosphorique, l'acétamide perd de l'eau et donne un composé nouveau, à odeur repoussante, bouillant à + 82 °C, l'*acétonitrile* : CH_3CN.

$$CH_3 - C(=O)(-NH_2) \longrightarrow H_2O + \underset{\text{acétonitrile.}}{CH_3 - C \equiv N}.$$

Comme, traité par l'eau, l'acétonitrile redonne l'acétamide, on est amené à admettre, dans les conditions de température indiquées, une réaction équilibrée :

$$CH_3 - CO - NH_2 \rightleftarrows H_2O + CH_3 - C \equiv N.$$

Les deux réactions de déshydratation et hydratation de l'acétamide montrent que c'est là un ***composé intermédiaire entre l'acétonitrile et l'acétate d'ammonium.***

186. CARACTÈRE AMPHOTÈRE DE L'ACÉTAMIDE.

1. ANALOGIE AVEC LES ACIDES FAIBLES. — L'acétamide peut être combiné à des bases faibles et à certains oxydes métalliques tel l'oxyde mercurique HgO, comme le font les acides faibles. De plus, dans certaines conditions, quelques métaux peuvent se substituer à un atome d'hydrogène.

Exemple :

$$\underset{\text{amidure de sodium}}{CH_3CONH_2 + NaNH_2} \longrightarrow \overset{\uparrow}{\underline{NH_3}} + \underset{\text{dérivé sodé.}}{CH_3CONHNa}.$$

Cependant, on ne peut dire que l'acétamide est un acide, même faible, car le critère fondamental des acides lui fait défaut : *ce n'est pas un électrolyte*; *en solution il ne fournit pas d'ions* H^+.

2. ANALOGIE AVEC LES BASES FAIBLES. — Les acides forts donnent avec l'acétamide des composés d'addition, comme ils le font avec l'ammoniac et les amines :

Exemple :

$$\underset{\text{gazeux sec}}{HCl} + \underset{\text{en solution dans l'éther anhydre}}{CH_3CONH_2} \longrightarrow \underset{\text{chlorhydrate d'acétamide.}}{HCl, CH_3CONH_2} \qquad [1]$$

Ce corps a une structure analogue à celle du chlorure d'ammonium et on peut l'écrire :

$$\left[CH_3 - C\begin{matrix} \diagup NH_3 \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix} \right]^+ Cl^-$$

Détruit immédiatement par l'eau il redonne l'acétamide et l'acide chlorhydrique.

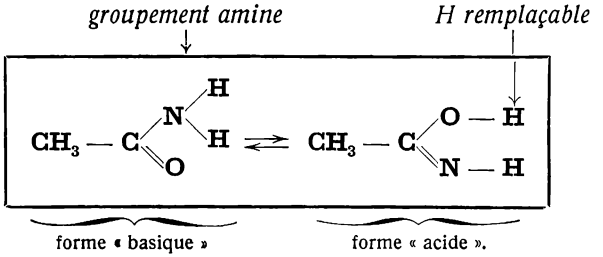
L'analogie entre l'acétamide et les bases faibles paraît donc assez superficielle, car d'une part la réaction [1] n'est pas du type fondamental

$$\textbf{Acide} + \textbf{Base} \longrightarrow \textbf{Sel} + \textbf{Eau}$$

et d'autre part *l'acétamide en solution ne libère pas d'ions* OH^-.

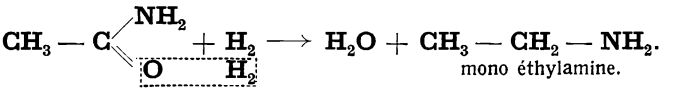
Toutefois, pour rappeler que l'acétamide se comporte vis-à-vis des bases et des métaux comme le ferait un acide faible et vis-à-vis des acides comme une base faible *on lui attribue un certain caractère mixte de corps amphotère.* Il paraît cependant impos-

sible de prêter un caractère « acide » aux atomes d'hydrogène du groupement NH_2, qui a été déjà rencontré chez les amines primaires et qui leur apporte des propriétés basiques très nettes. *On admet donc que l'acétamide peut exister sous deux formes isomères* en équilibre dont la représentation s'écrit le plus souvent :

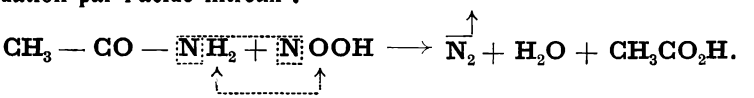


187. RÉACTIONS PARTICULIÈRES.

1. Réduction. — L'hydrogène sous pression, à chaud, en présence de nickel réduit donne l'*éthylamine* :



2. Oxydation par l'acide nitreux :



Il faut remarquer que l'azote dégagé, gazeux, vient *par moitié* de l'acétamide, *par moitié* de l'acide nitreux.

En résumé,

***l'acétamide, composé oxygéné et azoté, ne peut être rattaché à aucune des fonctions de la chimie minérale, et à aucune des fonctions déjà étudiées en chimie organique. Ce corps constitue un exemple d'une fonction nouvelle : la fonction* amide.**

PRÉPARATION

188. DESHYDRATATION DE L'ACÉTATE D'AMMONIUM. — Le problème technique à résoudre, qui se pose seulement au laboratoire, admet comme point de départ l'*acétate d'ammonium*, sel qu'on peut obtenir cristallisé, à l'état pur. Pour le transformer en acétamide, il faut le déshydrater (§ 185, 1), sans toutefois aller jusqu'à l'acétonitrile (§ 185, 2).

L'opération a lieu en deux étapes.

1. L'acétate d'ammonium, mélangé à de l'acide acétique, est chauffé dans un ballon muni d'une petite colonne à distiller portant un thermomètre à sa partie supérieure (fig. 199). On maintient pendant quelques heures une ébullition très modérée. Le thermomètre marquant 102° à 104 °C on distille un mélange d'acide acétique et de l'eau qui provient de la réaction :

$$NH_4CH_3CO_2 \longrightarrow \overset{\uparrow}{\overline{H_2O}} + CH_3CONH_2.$$

2. On élève ensuite la température de façon à effectuer une nouvelle distillation entre 195° et 220°. Le produit obtenu est alors reçu dans un récipient refroidi et cristallise : c'est de l'acétamide impur qu'il faut purifier par dissolutions dans l'acétone et cristallisations successives.

Le rendement, pour une opération bien conduite, est de 90 %.

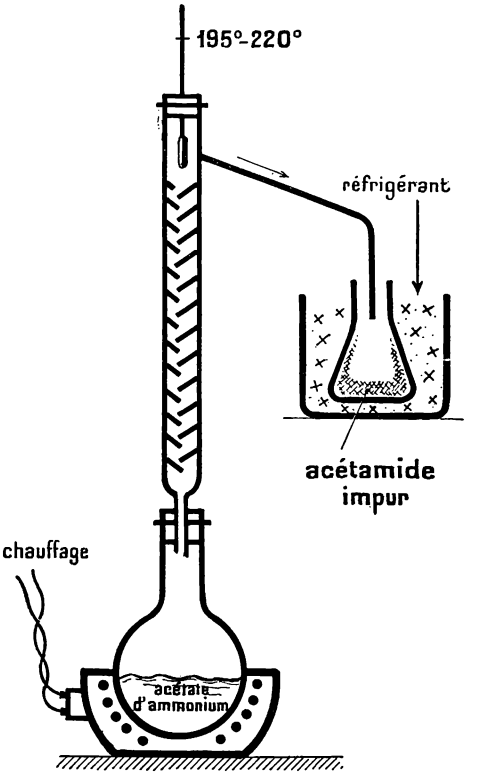


FIG. 199. — *Préparation de l'acétamide.*

189. AUTRES PRÉPARATIONS. — Bornons-nous à signaler que l'acétamide peut être obtenu par action sur l'ammoniac :

a) du *chlorure d'acétyle* :

$$CH_3 - CO - Cl + 2NH_3 \longrightarrow NH_4Cl + CH_3CONH_2.$$

b) de *l'anhydride acétique* :

$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 \longrightarrow NH_4CH_3CO_2 + CH_3CONH_2.$$

c) d'*un ester acétique* :

$$CH_3CO_2C_2H_5 + NH_3 \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3CONH_2.$$

Ces réactions, peu employées, ont cependant une grande importance théorique; en montrant que dans l'acétamide on doit trouver le *radical acétyle* $CH_3 - C\diagup\!\!\!\diagdown O$ elles ont contribué à fixer sa formule.

NOTIONS SUR LA FONCTION AMIDE

190. Un *amide* résulte du remplacement d'un radical — **OH**, présent dans un acide oxygéné, par un groupement — $\mathbf{NH_2}$, reste d'une molécule d'ammoniac.

Exemples : Distinguons trois cas importants :

1. L'acide est un acide organique type.

La formule attribuée à l'acide étant $R-C(=O)-OH$, la formule de l'amide est

$$R-C(=O)-NH_2$$

On connaît ainsi :

$H-C(=O)-NH_2$ *méthanamide* (*formiamide*);

$CH_3-C(=O)-NH_2$ *éthanamide* (*acétamide*);

$CH_3-CH_2-C(=O)-NH_2$ *propanamide*,

etc.

Ces corps ont des propriétés comparables à celles de l'acétamide. En particulier ils sont intermédiaires entre les sels organiques d'ammonium et les nitriles.

2. L'acide est un acide organique sulfoné. — Nous verrons (§ 196) que certains carbures d'hydrogène dits *aromatiques*, traités par l'acide sulfurique, subissent la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupements — $\mathbf{SO_3H}$; ils donnent alors des *acides sulfonés*. Si $\mathfrak{Ar}$ désigne le reste du carbure, un acide sulfoné admet comme formule :

$$\mathfrak{Ar}-SO_2-OH$$

Par substitution du groupe — **OH** par un groupe — $\mathbf{NH_2}$, on forme des amides, de formule générale :

$$\mathfrak{Ar}-SO_2-NH_2$$

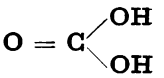
Ce sont les *sulfamides*.

3. L'acide est un acide minéral particulier; l'acide carbonique. — On peut concevoir l'extension de la fonction amide au cas où l'acide générateur est un acide minéral contenant un ou plusieurs groupes — **OH** substituables par un ou plusieurs groupes — $\mathbf{NH_2}$.

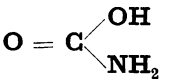
C'est le cas de l'*acide carbonique*, inconnu à l'état de corps pur, mais dont les sels, les *carbonates* sont très bien définis et permettent de lui attribuer une formule de composition théorique :

$$H_2CO_3$$

Etant *diacide*, l'acide carbonique peut être représenté, *schématiquement*, par la formule développée hypothétique :

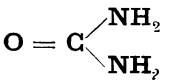


Ses deux amides existent réellement; ce sont :



monoamide carbonique appelé ***acide carbamique***

et



diamide carbonique ou ***urée***

EXERCICES

157. Quelle est la température de la congélation commençante d'une solution aqueuse contenant 10 g d'acétamide par litre?

158. On soumet 0,3 g d'acétamide à l'analyse organique quantitative. Quelle masse d'oxyde de cuivre participe à la réaction? Quel volume d'azote a traversé les tubes absorbeurs?

159. On transforme 6 g d'acide acétique en acétamide, puis en acétonitrile. En admettant un rendement global de 40 % quelle est la masse de l'acétonitrile obtenu?

160. Dans un mélange d'acétamide et de nitrite de sodium on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique. Il se dégage un gaz dont le volume (conditions normales) est 25 cm³. Quelle masse d'acétamide a participé à la réaction?

161. Quelle masse d'acétamide obtient-on, au maximum, en partant de 200 g d'acétate d'ammonium?

PROBLÈME

35. 1° P grammes d'acétamide sont chauffés avec 20 cm³ d'une solution de soude (200 g de soude par litre) jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On trouve, après addition de phtaléine qui rougit, qu'il faut 30 cm³ d'une solution acide (98 g d'acide sulfurique par litre) pour décolorer la phtaléine. On demande quelles sont les réactions produites et quel est le poids P d'acétamide.

2° On évapore ensuite à sec, on ajoute un excès de chaux sodée et on chauffe. Il se dégage un volume V de gaz que l'on mesure dans les conditions normales. Quel est ce gaz et quel est le volume V?

On supposera les réactions complètes.

H = 1; **C** = 12; **N** = 14; **O** = 16; **Na** = 23; **S** = 32.

(*Rennes.*)

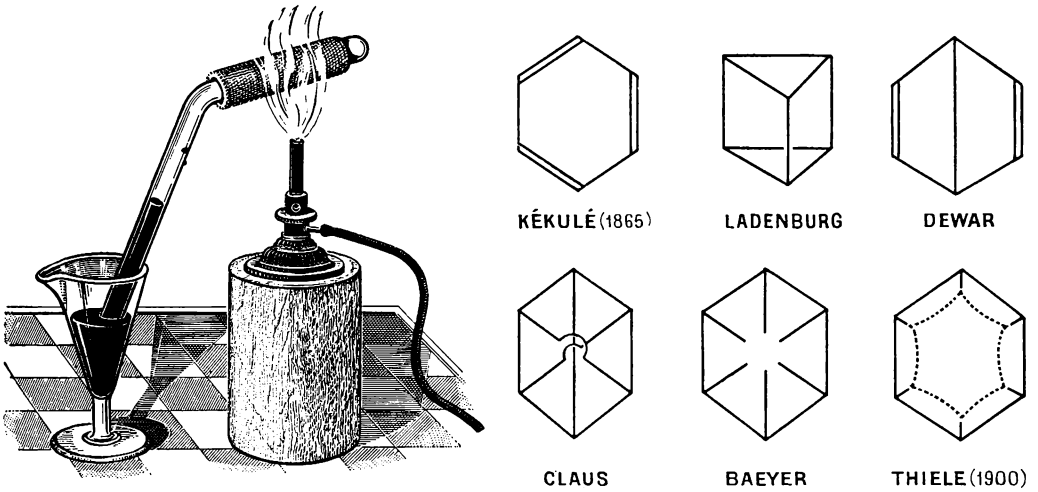


FIG. 200. — **A gauche :** *Polymérisation de l'acétylène en benzène, par* Berthelot.
A droite : *Quelques schémas de structures proposées pour représenter la molécule de benzène.*

CHAPITRE XIX

BENZÈNE C_6H_6

Le benzène a été découvert en 1825 par FARADAY[1].

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

191. CONSTANTES PHYSIQUES. — Le benzène est un *liquide incolore*, mobile, *volatil*, à odeur très caractéristique; il est *réfringent* (indice de réfraction : 1,5).

Il est *insoluble dans l'eau*, mais soluble dans l'éther, l'alcool.

Sa *densité* à 0 °C est 0,9.

Il se *solidifie à* + 5,5 °C *et bout à* + 80 °C sous la pression atmosphérique normale.

(1) FARADAY (v. notice biographique).

Dès la température ordinaire, il émet des vapeurs dont la respiration peut entraîner, à la longue, des troubles graves de l'organisme (*benzolisme*).

Le benzène est un ***très bon solvant :***

a) Agitons avec du benzène un mélange d'*eau et d'alcool*; laissé au repos, le liquide se sépare en deux portions : à la partie supérieure on trouve une *solution homogène de benzène et d'alcool*; à la partie inférieure l'eau reste seule (fig. 201).

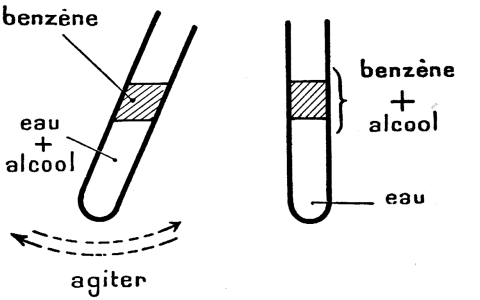


FIG. 201. — *Le benzène dissout l'alcool.*

b) Préparons de l'*eau iodée* par la dissolution d'une paillette d'iode dans quelques centimètres cubes d'eau. A ce liquide, jaune, ajoutons du benzène et agitons. Après repos, nous observons que le benzène, montant à la surface, se colore en violet : *il a dissout l'iode*, laissant l'eau, incolore, au fond du tube (fig. 202).

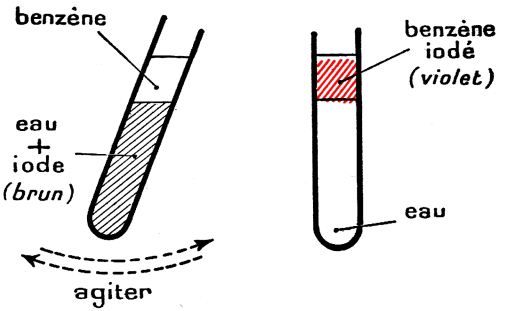


FIG. 202. — *Le benzène dissout l'iode.*

Ces deux expériences montrent les propriétés remarquables du benzène comme *extracteur*, permettant au laboratoire ou dans l'industrie de réaliser, par dissolution sélective, de nombreuses et importantes analyses immédiates.

Il dissout également les *corps gras* (fig. 203) (détachage), le *caoutchouc* (dissolution pour collage), des *résines*, des *essences*, le *soufre*, le *brome*, le *phosphore*....

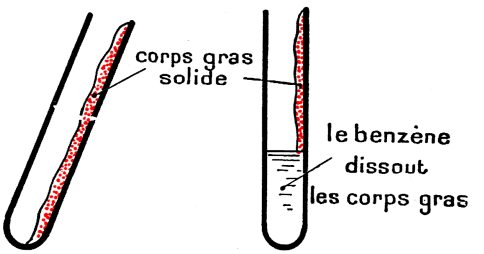


FIG. 203. — *Le benzène dissout les corps gras.*

C'est malheureusement un solvant **inflammable**, donc dangereux. On lui préfère souvent les dérivés chlorés des carbures de la série grasse, dont beaucoup ont des pouvoirs dissolvants comparables et sont, de plus, ininflammables.

Les qualités de solvant du benzène, jointes à son point de congélation et à son point d'ébullition relativement faciles à atteindre, le désignent comme *solvant cryométrique* et ébulliométrique d'un emploi courant.

192. STRUCTURE ET STABILITÉ DE LA MOLÉCULE.

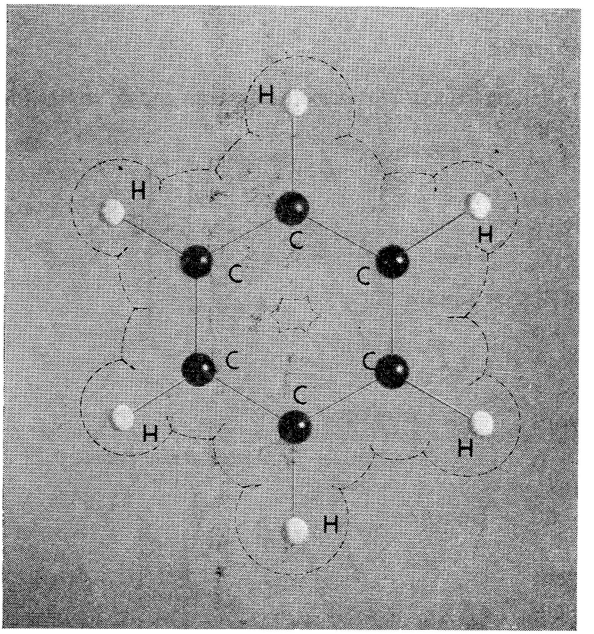


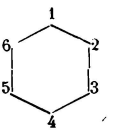
FIG. 204. — *Structure de la molécule de benzène.*

a) STRUCTURE.

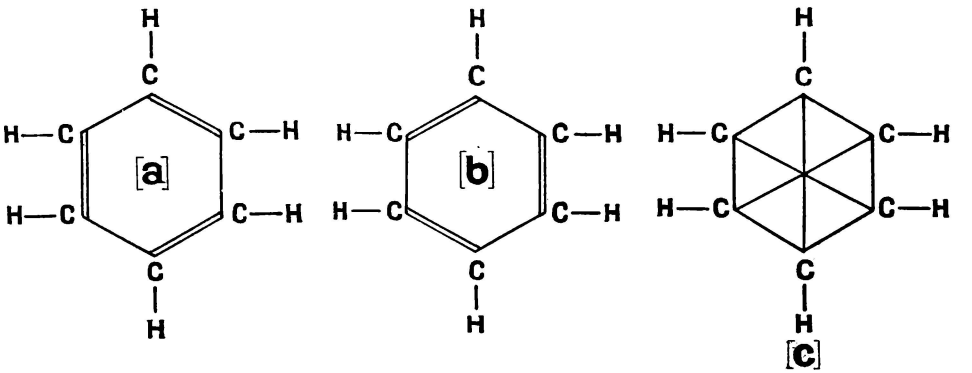
1) L'analyse organique propose une formule brute possible $(CH)_n$; la densité de vapeur fixe $n = 6$; la formule moléculaire est donc

$$C_6H_6$$

2) L'ensemble des propriétés chimiques montre que chacun des groupes CH joue le même rôle dans l'édifice; cela conduit à une formule développée présentant la *symétrie d'un hexagone régulier plan* :



dont chaque sommet est occupé par un atome de carbone. Pour satisfaire à la valence 4 du carbone et à la valence 1 de l'hydrogène, on peut alors présenter plusieurs schémas dont les suivants :



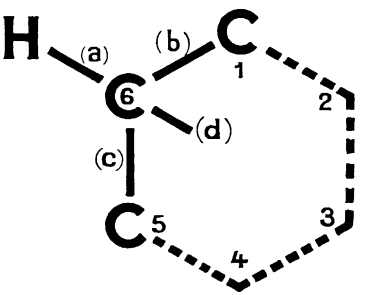
Différentes considérations d'ordre chimique ayant fait abandonner le modèle **(c)** on a adopté longtemps l'un ou l'autre des schémas **(a)** et **(b)** proposés en 1865 par le chimiste allemand VON KEKULÉ.

3) Toutefois ces représentations ne sont pas entièrement satisfaisantes, car elles supposent une localisation de trois liaisons doubles, entre les atomes de carbone, suivant les couples :

1 et 2,	3 et 4,	5 et 6	pour le schéma [**a**]
2 et 3,	4 et 5,	6 et 1	pour le schéma [**b**].

Or, d'après le nombre de dérivés disubstitués possibles (§ 194), *l'expérience contredit cette localisation.*

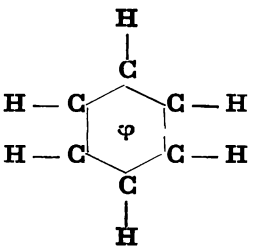
4) De plus, l'étude de la molécule de benzène, par les procédés physiques, a montré que *les liaisons dans la chaîne hexagonale ne pouvaient être assimilées ni aux liaisons simples des chaînes saturées (type* $H_3C - CH_3$*), ni aux liaisons éthyléniques (type* $H_2C = CH_2$*). En effet, la distance des centres de deux atomes de carbone voisins, dans le benzène, est* 1,37 *Å ; elle est intermédiaire entre la distance* $(C = C) = 1{,}34$ *Å des corps éthyléniques et la distance* $(C - C) = 1{,}55$ *Å des chaînes saturées.*



5) Il s'agit donc là d'un ***type particulier de liaison,*** dû sans doute à la forme hexagonale de l'édifice atomique. Si l'on veut, ici, conserver la notion fondamentale du carbone tétravalent, où chacune des liaisons covalentes se représente par un trait qui symbolise la mise en commun de deux électrons, on est amené à concevoir une figuration du carbone telle que la présente le dessin ci-contre.

Un atome C est lié à un atome H par une liaison **(a),** aux deux atomes C voisins de la chaîne par les liaisons **(b)** et **(c).** Quant à la liaison **(d)** on ne peut dire sur lequel des atomes C_1 ou C_5 elle se ferme : *elle n'est pas localisée.*

Plus simplement, dans l'écriture habituelle, on traduit ce caractère singulier par la lettre [**φ**], placée à l'intérieur de l'hexagone. Ce signe figure le ***noyau*** **benzénique** ou *phène,* dans lequel le symbole $-C<$ n'est pas contraire à la quadrivalence du carbone. Nous adopterons donc, comme formule développée du benzène



b) STABILITÉ.

Le benzène est un composé **stable.** Cependant, à 700°, il subit une condensation avec élimination d'hydrogène :

$$2C_6H_6 \longrightarrow \underset{\text{diphényle.}}{C_6H_5 - C_6H_5} + \overrightarrow{H_2}.$$

Au-dessus de 2 000°, la décomposition est plus complexe; il y a formation de carbone, d'hydrogène, d'acétylène....

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

193. ACTION DE L'OXYGÈNE.

1. COMBUSTION DANS L'AIR. — Le benzène liquide s'enflamme et brûle aisément dans l'air, mais la flamme est jaune et chargée de *nuages de carbone*, ce qui atteste une combustion très incomplète (fig. 205).

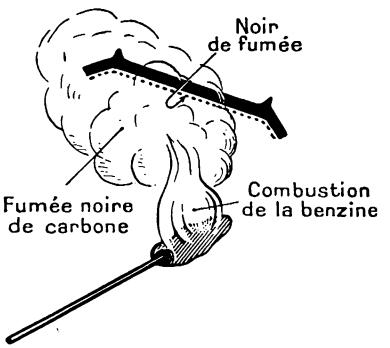


FIG. 205. — *Combustion incomplète du benzène.*

2. OXYGÈNE PUR. — Dans l'oxygène pur, ou en disposant d'une quantité d'air suffisante on peut réaliser la combustion complète, conformément à l'équation chimique

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O + 780\text{kcal}.$$

Cette réaction exige donc 7,5 volumes d'oxygène, soit 37,5 *volumes d'air* pour 1 *volume* de benzène à l'état de *vapeur.* On comprend pourquoi le benzène *liquide*, qui, sous un volume faible contient une assez grande masse de ce carbure, peut difficilement subir la combustion complète.

Un mélange de benzène vapeur et d'air préparé suivant des proportions voisines de celles que nous venons d'indiquer détone violemment au contact d'une flamme ou d'une étincelle.

Le *pouvoir calorifique* du benzène, qui peut être calculé d'après la chaleur de combustion d'une mole (780 kcal) s'élève à 10 000 kcal/kg. — Il justifie l'emploi du benzène, dans certains mélanges avec l'alcool et l'essence, pour obtenir un *carburant national.*

3. OXYDANTS. — Les oxydants ordinaires, tels le permanganate de potassium, n'ont pas d'action directe appréciable sur le benzène dans les conditions habituelles.

194. ACTION DU CHLORE.

1. DESTRUCTION. — *Expérience* : Dans un petit ballon à large ouverture (fig. 206) rempli de chlore sec et *légèrement chauffé*, introduisons un tampon d'ouate imbibé de benzène. Après quelques instants approchons une flamme de l'orifice. Une réaction vive a lieu, avec un abondant dépôt de *carbone*. Un papier au tournesol bleu présenté au goulot du flacon vire au rouge; il s'est donc formé du *gaz chlorhydrique*. La destruction du benzène par le chlore, supposée totale, s'écrit :

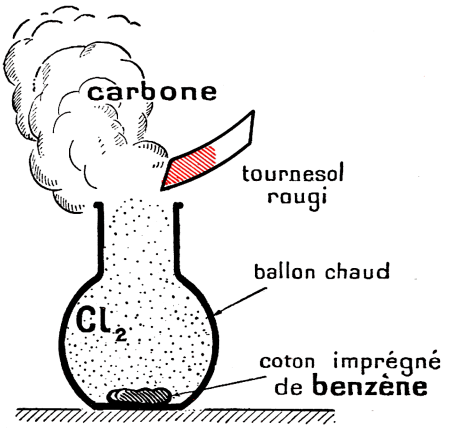


FIG. 206. — *Réaction de destruction du benzène par le chlore.*

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow 6C + 6HCl.$$

Malgré son exécution sous une forme différente, il faut rapprocher cette expérience des réactions de destruction déjà vues à propos du méthane, de l'éthylène, de l'acétylène. Là encore, une *réaction brutale du chlore détruit l'édifice de la molécule.*

2. ADDITION. — *Expérience* : Dans un flacon de chlore, versons quelques gouttes de benzène. Si le flacon est maintenu à la lumière diffuse, nous n'observons aucune réaction. Si nous le portons au *soleil* ou au voisinage d'une flamme très actinique comme celle d'un ruban de magnésium des *fumées blanches abondantes* apparaissent, surtout dans la région éclairée (fig. 207). Ces fumées sont constituées par de très petits cristaux d'un composé dont l'analyse fixe la formule :

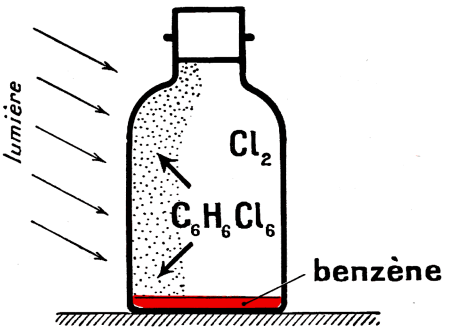


FIG. 207. — *Obtention, par addition, de l'hexachlorure de benzène.*

$$C_6H_6Cl_6.$$

Il y a eu addition, conformément à l'équation suivante :

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6.$$

Le composé nouveau est appelé *hexachlorure de benzène*; l'opération est une ***chloruration.***

Le résultat de cette expérience s'interprète bien par la formule parfaitement symétrique attribuée au benzène. Si, en effet, le benzène possédait 3 doubles liaisons éthyléniques localisées et indépendantes, par la saturation on pourrait sans doute en faire disparaître une, ou deux, ou trois, et obtenir les corps $C_6H_6Cl_2$, $C_6H_6Cl_4$, $C_6H_6Cl_6$. Comme seul le dernier est observé on doit admettre que la molécule C_6H_6, obéit, ici, à la loi du « tout ou rien » les 6 liaisons non localisées réagissant simultanément.

3. PLUSIEURS SUBSTITUTIONS DIRECTES. — *Expérience* : Dans un ballon contenant du benzène, additionné d'environ $\frac{1}{10}$ de son poids de chlorure ferrique (catalyseur) et maintenu au voisinage de 70° — 80 °C, envoyons un courant de chlore (fig. 208). Un réfrigérant permet de condenser et de ramener dans le ballon les vapeurs de benzène qui se produisent pendant l'expérience. Le tube à dégagement affleure en a à la surface de l'eau, ou d'une solution de soude.

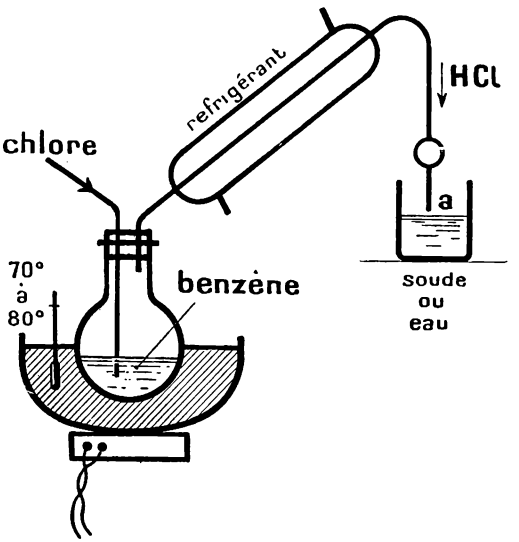


FIG. 208. — *Obtention, par substitution, du chlorobenzène.*

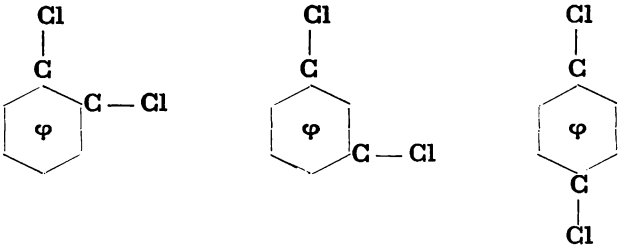
Il est facile de constater qu'en *a* se dégage du *gaz chlorhydrique.* Quand le dégagement a cessé, le ballon renferme un corps solide, cristallisé, fondant à + 230° C, l'*hexachlorobenzène* : C_6Cl_6; c'est un dérivé hexa-substitué.

En modifiant les conditions expérimentales (température, catalyseur) on peut obtenir ***6** réactions de substitution différentes*, certains des dérivés obtenus pouvant eux-mêmes se présenter sous plusieurs formes isomères :

$C_6H_5H + Cl - Cl \longrightarrow HCl + C_6H_5Cl$ *monochlorobenzène* (**1** isomère).
$C_6H_4H_2 + Cl_2Cl_2 \longrightarrow 2HCl + C_6H_4Cl_2$ *dichlorobenzène* (**3** isomères).
..... $+ C_6H_3Cl_3$ *trichlorobenzène* (**3** isomères).
..... $+ C_6H_2Cl_4$ *tétrachlorobenzène* (**3** isomères).
..... $+ C_6HCl_5$ *pentachlorobenzène* (**1** isomère).
..... $+ C_6Cl_6$ *hexachlorobenzène* (**1** isomère).

Le monochlorobenzène est obtenu, à froid, en présence d'iode ou de fer.
Ces réactions de substitutions progressives sont des ***chlorations.***

Le nombre des isomères, pour chaque type de dérivé substitué, s'accorde bien avec la formule hexagonale symétrique moderne. Montrons-le seulement avec les dérivés disubstitués, dont les schémas possibles sont :



La substitution de deux atomes d'hydrogène par deux atomes de chlore fait donc prévoir ***3** dérivés dichlorés* isomères et 3 seulement, ce que l'expérience confirme. Dans la nomenclature actuelle on distingue ainsi les trois positions relatives que peuvent prendre les deux atomes de chlore

Le *paradichlorobenzène* (ou dichloro-1-4-benzène) est un solide blanc, cristallisé à forte odeur, utilisé comme antimites.

Remarque : La formule de Kékulé permet de prévoir 4 dérivés dichlorés isomères :

La disposition **A**, où les deux atomes de chlore sont fixés sur deux atomes de carbone joints par une simple liaison ne peut, en effet, pas être confondue avec la disposition **D** où la liaison des atomes de carbone est double. C'est là une des imperfections les plus graves de l'ancienne représentation de la molécule de benzène.

En résumé, l'action du chlore sur le benzène est fondamentale :

a) Elle rapproche le benzène des ***carbures saturés*** *(réactions de destruction et substitutions directes), et des* ***carbures non saturés*** *(réactions de destruction et d'addition).*

b) Par le nombre et la nature des dérivés substitués isomères, elle marque d'une ***symétrie particulière*** *la charpente hexagonale du noyau benzénique.*

195. AUTRES ADDITIONS.

HYDROGÈNE. — Un courant gazeux composé de vapeur de benzène et d'hydrogène, passant sur du nickel à 180°C, selon la technique de catalyse de SABATIER et SENDERENS, donne un carbure saturé C_6H_{12}, le cyclohexane :

$$C_6H_6 + 3\,H_2 \longrightarrow \underset{\text{cyclohexane.}}{C_6H_{12}}.$$

Le *cyclohexane* est un important constituant des pétroles russes.

Remarques

I. On connaît les composés C_6H_8 et C_6H_{10}, ce qui laisserait supposer comme possible la fixation directe sur une molécule de benzène de 2H ou 4H, et donnerait ainsi un argument en faveur de la formule de Kékulé. Mais les molécules C_6H_8 et C_6H_{10} ne sont obtenues qu'en *décomposant partiellement du cyclohexane* vers 300°.

II. Une hydrogénation très énergique, vers 280°, par l'acide iodhydrique, réalise une rupture de la chaîne hexagonale ; le benzène est alors transformé en *hexane normal* C_6H_{14}, de la série des alcanes.

196. AUTRES SUBSTITUTIONS. — Les substitutions suivantes sont les plus importantes.

a) ACIDE NITRIQUE : NITRATION. — *Expérience* (fig. 209) : Mélangeons 10 cm³ *d'acide nitrique fumant* et environ 5 cm³ d'acide sulfurique concentré (mélange sulfonitrique). Dans ce liquide, *constamment refroidi*, laissons tomber *goutte à goutte* environ 10 cm³ de *benzène*. L'opération doit être conduite *lentement*, en agitant le

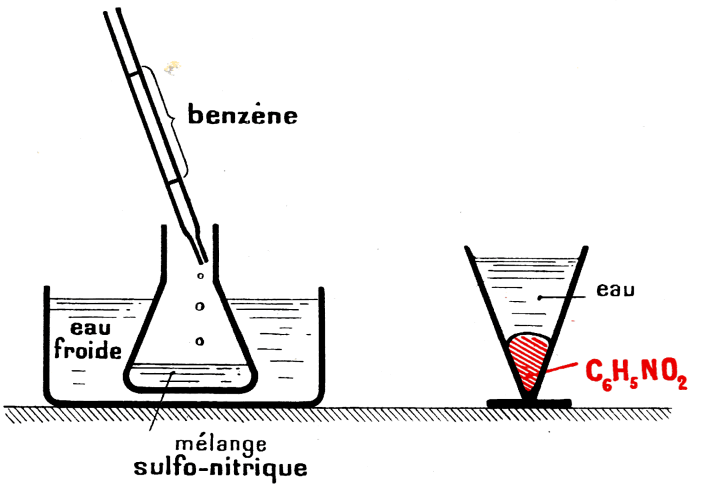


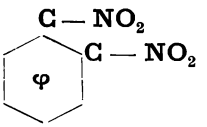
FIG. 209. — *Préparation du mononitrobenzène.*

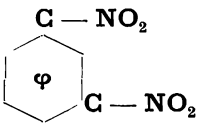
récipient dans l'eau froide, entre deux additions de benzène, jusqu'à ce que les produits bruns aient disparu. Versons ensuite le contenu de la fiole dans un verre plein d'eau : un liquide d'aspect huileux, terne, se rassemble au fond du verre; quelques gouttes de benzène qui n'ont pas réagi, moins denses que l'eau, surnagent. Le corps formé, lavé, puis séparé par décantation, possède une forte odeur d'amandes amères; c'est le ***mononitrobenzène : $C_6H_5NO_2$.***

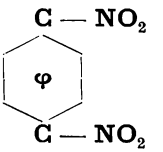
$$\underset{\text{benzène}}{C_6H_5H} + \underset{\substack{\text{acide}\\ \text{nitrique.}}}{HONO_2} \longrightarrow H_2O + \underset{\text{mononitrobenzène.}}{C_6H_5NO_2}.$$

Le rôle de l'acide sulfurique est de favoriser l'élimination de l'eau. A cause de son odeur pénétrante, le mononitrobenzène, appelé parfois *essence de Mirbane*, est employé dans la parfumerie de savons à bon marché. Il sert aussi à la préparation de l'*aniline* (§ 207).

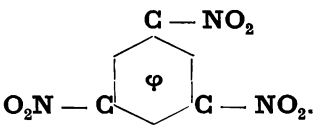
Par action d'un mélange sulfonitrique plus riche en acide sulfurique, on peut obtenir les dérivés *dinitrés* de formules







la substitution donnant surtout l'isomère (1 — 3) ou *méta*. Si le mélange sulfonitrique a été préparé avec des oléums (1), on parvient, difficilement, à effectuer trois substitutions, fournissant le *dérivé trinitré symétrique* : (1 — 3 — 5).



Ce dernier, connu sous le nom de *benzite*, est un explosif.

Les substitutions par nitration s'arrêtent là; il n'est pas possible d'obtenir les dérivés polynitrés supérieurs et on voit que, d'après les résultats précédents, les *nitrations sont nettement orientées en position méta les unes par rapport aux autres.*

Remarque : Les *dérivés nitrés* portent des radicaux — NO_2, qu'il ne faut pas confondre avec les radicaux — NO_3 que portent les sels de l'acide nitrique (nitrates) ou ses éthers-sels (nitrates). Les dérivés nitrés n'ont les propriétés ni des uns, ni des autres. En particulier ils ne sont ni ionisés, ni saponifiables.

---

(1) Rappelons que les oléums sont obtenus par dissolution de l'anhydride sulfurique SO_3 dans l'acide sulfurique pur.

b) ACIDE SULFURIQUE : SULFONATION. — *Expérience* (fig. 210) : Dans une fiole conique refroidie dans l'eau glacée et contenant 10 cm³ de benzène on verse, *lentement*, environ 15 cm³ *d'oléum*. Quand cette addition, *goutte à goutte*, est terminée, on verse le produit dans de l'eau saturée de sel marin; on obtient un précipité

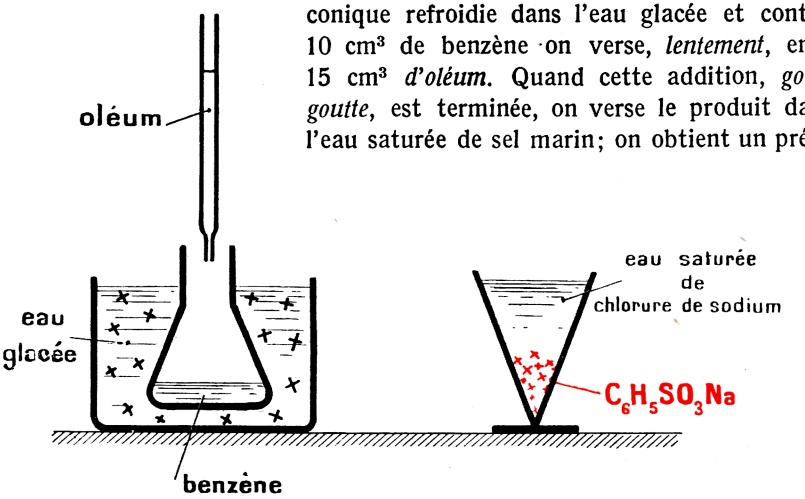


FIG. 210. — *Obtention du benzène monosulfonate de sodium.*

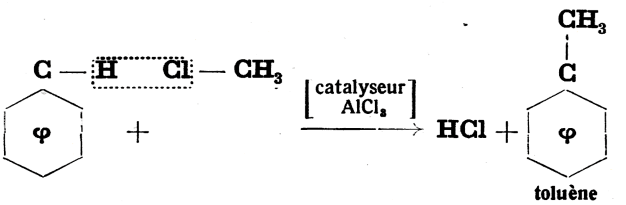
répondant à la formule $C_6H_5SO_3Na$; c'est le ***benzène monosulfonate de sodium;*** la réaction principale est une *sulfonation :*

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{benzène monosulfoné.}}{C_6H_5SO_3H}.$$

Le composé obtenu, conservant une fonction acide, donne le *benzène-monosulfonate de sodium* $C_6H_5SO_3Na$.

En variant les conditions expérimentales on peut obtenir : à chaud, les *benzènes disulfonates* (surtout le dérivé *méta*) et, en présence d'un déshydratant énergique le *benzène trisulfonate symétrique* [1 — 3 — 5]. La sulfonation se « bloque » à ce stade.

c) CRÉATION D'UNE CHAÎNE LATÉRALE. — On doit aux chimistes FRIEDEL (1) et CRAFTS (2) une importante synthèse, effectuée en 1887 : les dérivés halogénés des carbures agissent sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre, catalyseur, d'après le schéma suivant, où l'on emploie le chlorure de méthyle :



(1) FRIEDEL. (2) CRAFTS (V. notices biographiques).

Le composé obtenu est le *toluène*, dont les propriétés sont voisines de celles du benzène.

Cette substitution réalise la *soudure sur le noyau benzénique d'une chaîne latérale*, ici réduite au groupe méthyle, mais qui peut être plus longue, ramifiée.... La réaction de FRIEDEL et CRAFTS, véritable *greffe d'un squelette linéaire sur un squelette hexagonal*, présente une importance théorique et pratique comparable à celle de la méthode de synthèse progressive de WURTZ (§ 86).

PRÉPARATION

197. SYNTHÈSE DE BERTHELOT. — En 1866, BERTHELOT réalisa la synthèse du benzène, à partir de l'acétylène, en chauffant ce gaz dans une cloche courbe, vers + 500 °C, au-dessus de la cuve à mercure (fig. 211). Au début de l'expérience la dilatation de l'acétylène par élévation de la température déplace légèrement le mercure vers le bas, dans la cloche; peu à peu le mercure remonte et se fixe finalement dans une position supérieure au niveau de la cuve. Par refroidissement on condense, à sa surface, un *liquide* qui est du *benzène très impur*. Connaissant les deux formules moléculaires, on écrit

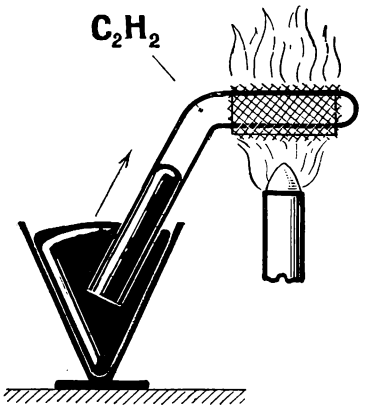
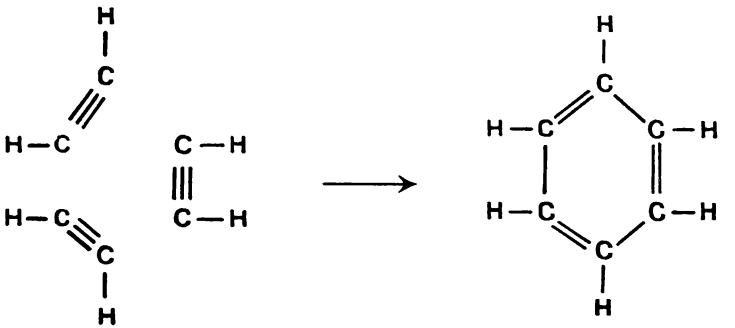


FIG. 211. — *Synthèse du benzène.*

$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6.$$

A plus d'un titre c'est là une réaction importante :

a) Elle a servi d'argument aux partisans de la formule de Kékulé qui pouvaient écrire simplement la rupture des triples liaisons des 3 molécules d'acétylène et l'arrangement nouveau du benzène :



Mais cet argument est loin de prouver l'existence de 3 doubles liaisons alternées dans la molécule de benzène, car, à la température de la transformation, *il est probable que des modifications profondes affectent les électrons périphériques du carbone*, permettant ainsi un groupement des atomes par des traits de liaison de *type nouveau*.

b) Elle montre précisément, sur le plan expérimental, un changement essentiel dans la manière suivant laquelle l'atome de carbone peut entrer dans des structures complexes et y exercer son activité chimique. L'acétylène, nous l'avons souligné au § 114, est le pivot des substances bâties suivant des *chaînes linéaires*; le benzène est le premier représentant (et le plus important) des composés comprenant une *chaîne cyclique hexagonale*. ***La polymérisation de l'acétylène en benzène sert ainsi de pont entre les deux divisions habituelles de la chimie organique : la série grasse et la série aromatique.***

c) Les besoins industriels en benzène devenant toujours plus grands, *on a cherché à faire passer la synthèse de Berthelot dans le domaine pratique.* Bien que le rendement ait pu être porté à 50 ou 60 % par l'emploi de catalyseurs spéciaux, le procédé n'est pas encore utilisé.

198. EXTRACTION.

Le benzène est un des constituants des *pétroles du Caucase et des Iles de la Sonde.* Il se forme également lors de la pyrogénation de la houille dans les usines à gaz et les cokeries. Il se rassemble, avec beaucoup d'autres produits de très grande importance, dans une masse liquide, visqueuse, colorée en brun, qu'on sépare des gaz avant de livrer ceux-ci aux utilisateurs. Un tel liquide, obtenu en faible quantité quand on porte des fragments de houille à 900° ou 1 000 °C (fig. 212), est un mélange complexe dit ***goudron de houille.***

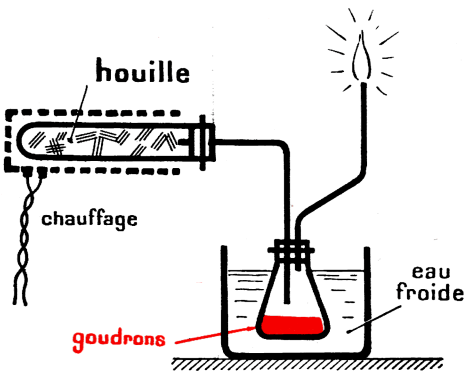


FIG. 212.

Les goudrons subissent une *première distillation* qui sépare :

— *entre* 80 °C *et* 150 °C : les **huiles légères** (2 à 5 %) ;
— *entre* 150 °C *et* 210 °C : les **huiles moyennes**;
— *entre* 210 °C *et* 300 °C : les **huiles lourdes**;
— *entre* 300 °C *et* 400 °C : les **huiles anthracéniques.**

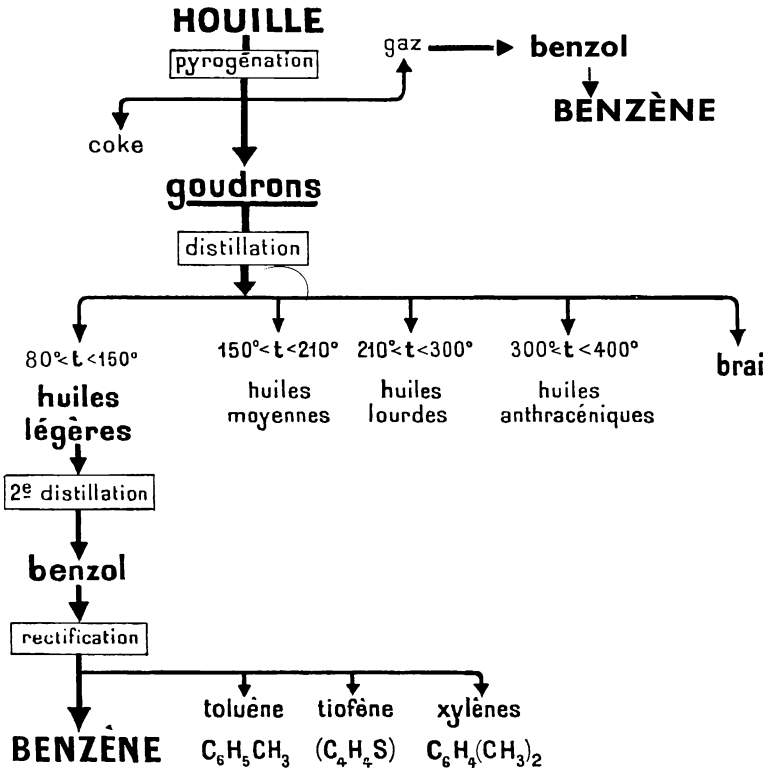
A la fin de la distillation la chaudière contient un résidu solide noir, le **brai.**

Les huiles légères, par une nouvelle distillation en colonne à plateaux, laissent passer, au début, le *benzol*, contenant le benzène, quelques autres carbures aromatiques comme le *toluène*, et des composés sulfurés.

Après lavage à l'acide sulfurique le benzol est rectifié; on sépare ainsi le ***benzène*** du *toluène* et des *xylènes* (diméthylbenzène 1-2, 1-3 et 1-4).

Une tonne de houille donne 30 à 50 kg de goudron dont on peut extraire seulement 100 à 150 grammes de benzène, mais un *débenzolage poussé des gaz* avant leur distribution augmente beaucoup la proportion de benzol recueilli, et, après rectification, de benzène finalement obtenu.

Le schéma suivant résume l'opération :



En France, on produit environ 60 000 tonnes de benzène par an.

EXERCICES

162. Quel volume d'air faut-il pour la combustion complète de :

a) un g de benzène?
b) 1 cm³ de benzène vapeur (cond. norm.)?
c) 1 cm³ de benzène liquide?

163. Le cylindre d'un moteur à explosions a comme volume 500 cm³. Un carburateur y introduit de l'air et un brouillard de benzène liquide, à la température moyenne de + 55 °C.

Calculer approximativement la masse de benzène aspirée à chaque remplissage du cylindre. On admettra que le réglage du mélange est réalisé pour une combustion complète.

164. Quelle variation relative de masse subit une certaine quantité de benzène passant lentement, mélangé à de l'hydrogène en excès, sur du nickel en poudre, maintenu vers + 200 °C?

165. Quelle masse de benzène a-t-il fallu employer pour la fabrication de 500 g de paradichlorobenzène (antimites), avec un rendement de 75 %?

166. Ecrire les formules développées des isomèrse du trichlorobenzène.

167. Quels moyens permettraient une synthèse totale du benzène avec, comme points de départ, le charbon et l'eau. Que pensez-vous du rendement?

168. Quels sont les formules et les noms des *xylènes* [$C_6H_4(CH_3)_2$]?

169. On transforme du benzène en toluène, puis ce toluène en *tolite* (trinitrotoluène symétrique). Ecrire les réactions nécessaires. Quelle masse de *tolite* pourrait-on théoriquement préparer en partant de 26 g de benzène?

170. Examiner les formules développées du benzène réunies à la page 314. Quelles sont celles qui peuvent interpréter simplement la polymérisation de l'acétylène en benzène? Quelles sont celles qui s'accordent mal avec la formation des dérivés de substitution du benzène?

171. Le *styrolène* C_8H_8 (ou phényléthylène) peut s'obtenir, à chaud, par l'action directe de l'acétylène sur le benzène. Peut-on, avec ces renseignements, écrire sa formule et celle de l'*alcool phényléthylique primaire* dont il dérive par deshydratation?

172. Par action sur le *métaxylène* du chlorure d'isobutyle, selon la méthode de Friedel et Crafts, on prépare le *métaisobutylmétaxylène*.

La nitration des carbones libres du noyau conduit ensuite au *trinitrométaisobutylmétaxylène*, qui est utilisé en parfumerie sous le nom de *musc-xylène*.

Trouver la formule développée de ce corps.

PROBLÈMES

36. 1° On veut soumettre un mélange de deux hydrocarbures à une distillation fractionnée Quel appareillage utilisera-t-on? Faire un schéma. Quel est le rôle des différentes parties de l'appareil?

2° On recueille d'abord, dans cette distillation, un liquide qui distille à la température constante de 80,2 °C, sous la pression atmosphérique normale. Une analyse élémentaire montre que 0,299 g de cette substance contiennent 0,276 g de carbone et 0,023 g d'hydrogène. Une ébulliométrie dans l'acétone montre qu'une solution de 2,34 g de ce corps dans 100 g d'acétone a un point d'ébullition supérieur de 0,51 °C au point d'ébullition de l'acétone pure sous la même pression. La constante ébulliométrique de l'acétone est 1 700.

Quelle est la formule brute de cet hydrocarbure?

3° Ce corps peut cristalliser et les cristaux blancs qu'il forme fondent à 5,5 °C. Il a une odeur très nette et se présente comme un liquide très réfringent. De quel corps s'agit-il?

4° Ce corps peut être hydrogéné en présence de noir de platine. Quel volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, fixeront 5,2 g de ce corps, lors de leur hydrogénation?

5° Décrire les expériences que vous pourriez faire avec ce corps pour en montrer les principales propriétés physiques et chimiques.

(*M. E. Toulouse.*)

37. 1° Avec 22,4 l d'acétylène, mesurés à 0° et 76 cm, quelle masse de benzène peut-on obtenir? Quelle fraction de molécule-gramme?

2° Quelle masse d'acide nitrique fumant est nécessaire pour transformer le benzène obtenu en nitrobenzène mononitré?

3° Quelle masse de limaille de fer faut-il pour transformer ce nitrobenzène en aniline? Que autre corps faut-il ajouter?

C = 12; **N** = 14; **O** = 16; **Fe** = 56; **H** = 1; vol. mol. 22,4 l.

(*M. E., Montpellier.*)

38. L'essence utilisée dans un moteur à explosion est un carbure d'hydrogène saturé dont la densité de vapeur par rapport à l'air est 3,5.

1° Trouver sa formule et sa masse moléculaire exacte.

2° C'est un liquide de densité 0,72 par rapport à l'eau. Son pouvoir calorifique est de 1 100 kilocalories par mol.-g. Le moteur consomme 13 litres d'essence par heure avec un rendement effectif égal à 0,2; calculer en CV la puissance de ce moteur.

3° En supposant que les gaz brûlés dans le cylindre sont portés à 1 670 °C et évacués à 500 °C quelle serait, d'après le théorème de Carnot, la puissance maximum du moteur?

4° On dessèche complètement le mélange gazeux évacué par le cylindre. Le gaz desséché est formé de gaz carbonique, d'azote et d'un excès d'oxygène évalué à 5 %. Quelle est la composition centésimale de ce mélange?

H = 1; C = 12. J = 426 kgm par kcal. Composition volumétrique de l'air : 20 % d'oxygène et 80 % d'azote. (*M. E. Hué.*)

39. On fait passer 0,425 g d'un mélange, en proportions inconnues, de benzène et d'éther ordinaire (oxyde d'éthyle), avec un excès d'oxygène, sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. Les gaz résultant de cette combustion sont desséchés, puis passent dans un tube absorbeur contenant de la potasse.

Le tube absorbeur subit une augmentation de poids de 1,132 g.

Calculer dans quelles proportions le benzène et l'éther se trouvaient dans le mélange primitif.

On prendra **H** = 1, **O** = 16, **C** = 12.

LECTURE

L'ÉLÉMENT CARBONE

On connaît deux variétés isotopiques stables du carbone naturel :

$^{12}_{6}C$ et $^{13}_{6}C$.

Il existe aussi trois variétés de carbone radioactif instable : $^{10}_{6}C$, $^{11}_{6}C$, $^{14}_{6}C$. L'élément carbone avec lequel sont construites les molécules organiques est d'ailleurs surtout composé de $^{12}_{6}C$ qui représente plus de 99 % du carbone naturel. Mais toute substance carbonée renferme un peu de $^{14}_{6}C$ dit *« carbone 14 »* dont la radioactivité peut être décelée, ce qui permet de lui faire jouer le rôle « d'espion », c'est-à-dire de suivre sa trace au cours de réactions chimiques auxquelles il participe. On peut même, en mesurant le rythme moyen actuel avec lequel les atomes $^{14}_{6}C$ meurent à un instant donné, donnant naissance à de l'azote $^{14}_{7}N$ qui est stable, connaître approximativement l'âge de la substance observée.

Du point de vue chimique, l'élément carbone occupe, dans le tableau périodique des éléments, une position particulière, à égale distance de l'Hélium dont la couche électronique externe est saturée à 2 électrons et du Néon qui possède 8 électrons périphériques. Les 4 électrons extérieurs du Carbone le placent, dans la seconde ligne du tableau périodique, *à la limite entre les éléments à caractère nettement métallique (Bore, Béryllium, Lithium) et ceux dont le caractère de métalloïde s'affirme comme l'Azote, l'Oxygène, le Fluor.* C'est **« le point d'inversion des affinités »**, avait déjà remarqué *Berzélius*. Ce fait rend moins surprenante son assez grande inertie chimique (il n'a de véritable affinité que pour l'oxygène) et explique son aptitude particulière aux liaisons de covalence conduisant aux composés organiques si nombreux.

LES LIAISONS DIRIGÉES DU CARBONE

Si *Le Bel* et *Want'Hoff*, proposant presque simultanément en 1874 le schéma du *carbone tétraédrique*, contribuèrent profondément à l'édification des théories de la Chimie organique, la Science actuelle, mieux outillée, s'orientant vers l'étude des structures, a pu établir avec plus de précision divers types d'arrangements : **carbone — carbone, carbone — hydrogène, carbone — oxygène...** etc, dans le cas où les quatre électrons périphériques contribuent à former des liaisons covalentes. L'élément carbone, qui peut mettre en jeu quatre électrons, reste bien *tétravalent*, mais il oriente son affinité suivant des *directions* qui, dans une certaine mesure, déterminent la forme des molécules.

Dans la molécule d'*éthane*, par exemple (fig. a) les deux centres des atomes de carbone sont distants de 1,55 Å. Autour de chaque carbone les atomes d'hydrogène sont disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier, de centre C, inscrit dans une sphère de rayon 1,08 Å.

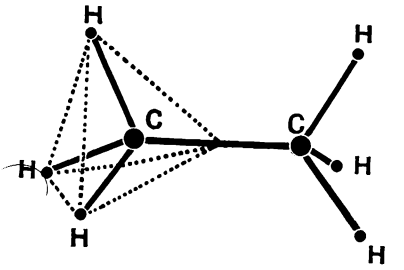


FIG. *a*.

Pour chacun des atomes de carbone, les 4 électrons périphériques ont des rôles identiques. L'affinité du carbone s'exerce suivant *quatre directions* régulièrement distribuées dans l'espace et faisant entre elles des angles tous égaux à 109° 28′. Ce schéma est exactement celui de Le Bel et Want'Hoff. Les chimistes modernes proposent de dire que le carbone est ici ***tétragonal.*** C'est le cas pour tous les groupes *méthyle* CH_3. On reconnaît la charpente du diamant.

Pour l'*éthylène*, la distance C — C est seulement de 1,34 Å. Les distances C — H sont voisines de 1,06 Å; les centres des 6 atomes sont coplanaires (fig. b). Dans ce cas les 4 électrons d'un atome de carbone n'ont pas le même rôle. La liaison C — C et les liaisons C — H sont de même nature et, pour assurer la cohésion de l'édifice C_2H_4, chaque atome de carbone développe son affinité suivant *trois directions* à environ 120° les unes des autres dans le même plan. Il reste un électron inemployé; on admet qu'il peut exercer son action dans un plan normal au plan précédent, d'un côté ou de l'autre. C'est ce caractère particulier que nous désignons par *« deuxième liaison fragile »* de la double liaison éthylénique. On qualifie ici le carbone de ***trigonal.*** Ce modèle se rencontre dans les groupes > C — H du *benzène*, dans les groupes carbonyles > C = O de l'*acétone*, de l'*urée*, de l'*acide acétique*; la disposition des liaisons y est analogue à celle que l'on rencontre dans le graphite.

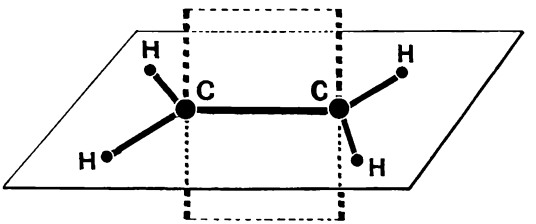


FIG. *b*.

L'*acétylène* présente, lui, une structure linéaire, les quatre atomes H, C, C, H étant alignés. La distance C — C est 1,22 Å, les distances C — H : 1,06 Å environ. On attribue ici à chaque atome de carbone une liaison covalente normale avec les deux atomes voisins C et H (fig. c). Les affinités dues aux électrons résiduels s'exercent dans deux plans perpendiculaires entre eux, dont l'intersection est *la droite C — C*. C'est ce que nous représentons par les *« deux liaisons fragiles »* de la triple liaison acétylénique. On a proposé ici de dire que le carbone est ***digonal.***

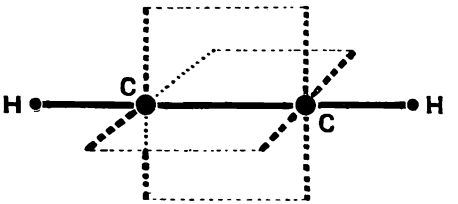


FIG. *c*.

Les structures des chaînes carbonées avec liaisons simples, doubles, triples ne sont pas immuables et, lors des réactions chimiques, la dislocation des molécules permet généralement un nouvel arrangement et une nouvelle organisation géométrique des liaisons. Dans le *chlorure de méthyle* CH_3Cl, par exemple, la symétrie parfaite du tétraèdre qui figure le méthane n'est plus exactement respectée, à cause de l'introduction d'un atome de chlore, beaucoup plus encombrant que l'atome d'hydrogène qu'il remplace. Les modifications sont évidemment beaucoup plus profondes quand, par hydrogénation, on transforme l'acétylène en éthylène, puis en éthane.

Ce point de vue nouveau offre une solution au difficile problème de la formule du benzène. La description des propriétés chimiques ayant depuis longtemps fait adopter pour ce corps un squelette moléculaire hexagonal, plan, régulier, chacun des atomes de carbone y apparaît dans l'état **trigonal** (angles des liaisons fondamentales : 120°). Les électrons inemployés à ces liaisons forment, en quelque sorte, des cordons secondaires, parallèles au plan moléculaire, mais non localisés. L'ensemble, parfaitement symétrique, est remarquablement stable (fig. d).

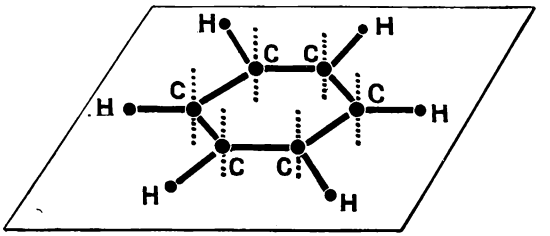


FIG. *d.*

Cependant, il est bien connu que l'introduction dans la molécule d'un atome étranger, par exemple au cours d'une réaction de substitution, peut troubler cette symétrie, et, sans toutefois compromettre la solidité de l'édifice, orienter les réactions ultérieures, en *ortho*, *méta* ou *para*.

La *chimie théorique*, qui introduit dans ses calculs, pour toutes ses prévisions, les données de la plus abstraite mathématique, et la *chimie expérimentale*, qui en vérifie les déductions par des mesures de plus en plus précises, sont aujourd'hui d'accord pour ramener la première idée du carbone tétraédrique de Le Bel et Vant'Hoff à des limites plus étroites. Cependant, si nous devons renoncer au tétraèdre pour représenter des composés de référence aussi fondamentaux que l'éthylène, l'acétylène, le benzène, reconnaissons qu'il a été pendant plus de soixante ans un des auxiliaires les plus précieux des chimistes organiciens. Convenons que si, comme on l'a dit, *« les théories sont les béquilles de la science »*, la béquille fut singulièrement solide avant d'être brisée.

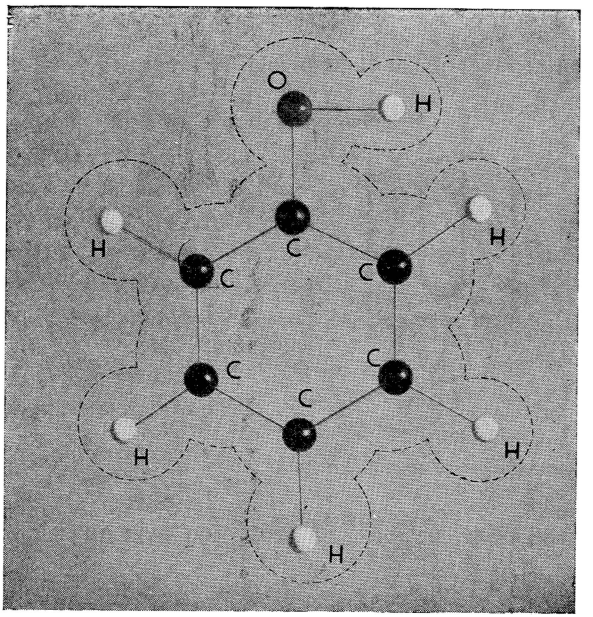


FIG. 213. — *Image de la molécule de phénol.*

CHAPITRE XX

PHÉNOL C_6H_5OH

Le phénol a été découvert par RUNGE en 1834, dans les goudrons produits lors de la carbonisation de la houille.

199. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

CONSTANTES PHYSIQUES. — Le phénol est un corps *solide*, cristallisé; *incolore* quand il vient d'être préparé, il rosit, puis devient violet-brun à l'air et à la lumière; son *odeur* est *pénétrante* et très caractéristique. Sa *densité* est 1,07.

Il fond à + 43 °C *et bout à* + 181 °C.

Le phénol présente avec l'*eau* un phénomène de *miscibilité réciproque*. A la tempé-

rature ordinaire un mélange d'eau et de phénol se sépare en deux couches (fig. 214) : la couche supérieure est formée de 94 % d'eau et 6 % de phénol (*eau phéniquée*); la couche inférieure contient 26 % d'eau et 74 % de phénol. A une température supérieure à + 70 °C le phénomène disparaît; il y a miscibilité totale du phénol et de l'eau.

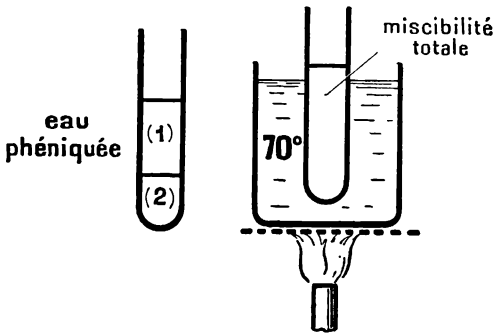


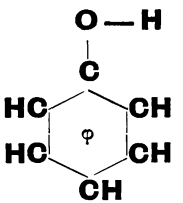
FIG. 214.
Miscibilité réciproque du phénol et de l'eau.

Le phénol est soluble dans l'*alcool* et dans l'*éther*.

Très *hygroscopique*, le phénol fixe de l'eau et donne un hydrate dont la composition correspond à $C_6H_5OH, \frac{1}{2} H_2O$.

Le phénol est un *bon antiseptique*, mais il est nettement *caustique* et on ne peut l'employer qu'en solutions étendues à 2 ou 3 %.

STRUCTURE ET STABILITÉ. — La structure du phénol peut se déduire directement de celle du benzène car on a pu l'obtenir par oxydation ménagée directe de ce dernier par une réaction d'un rendement d'ailleurs très médiocre. De plus nous verrons qu'il se forme dans l'action du monochlorobenzène sur la soude. Sa formule développée est par conséquent :



La molécule est **assez stable** puisqu'elle subit l'ébullition à 181 °C sans se décomposer. Vers 1 000 °C il y a destruction avec formation d'oxyde de carbone, de carbone d'hydrogène....

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Nous pourrons envisager trois groupes de caractères :

a) ***L'oxydation***, qui rappelle celle des autres corps organiques;

b) Les propriétés dues au ***groupement*** $\boxed{\varphi > C-OH}$;

c) Les propriétés dues au ***noyau benzénique***.

200. COMBUSTION.

Le phénol liquide, assez fortement chauffé, peut être enflammé; il brûle incomplètement, en dégageant un nuage de *carbone* (fig. 215). En présence d'une quantité suffisante d'oxygène, la combustion complète fournit du gaz carbonique et de la vapeur d'eau :

$$C_6H_5OH + 7\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

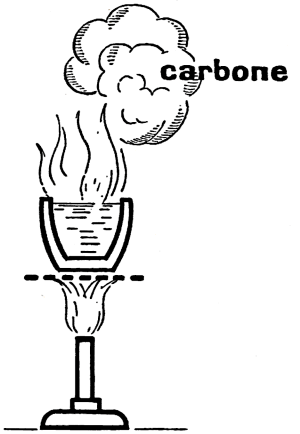


FIG. 215. — *Combustion incomplète du phénol.*

201. PROPRIÉTÉS DU GROUPE $>C—OH$.

1. PRÉSENCE D'UN HYDROGÈNE ACIDE.

a) Le phénol réagit sur le *sodium*. On peut, par exemple, introduire un fragment de sodium dans une solution de phénol pur dans le benzène (fig. 216). Il y a dégagement d'hydrogène et formation de *phénolate (ou phénate)* de sodium : C_6H_5ONa

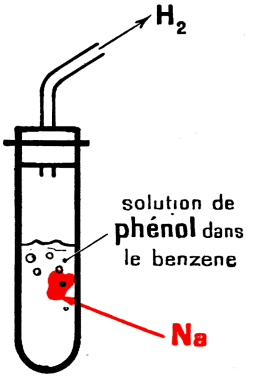


FIG. 216.

$$C_6H_5OH + Na \longrightarrow \underset{\text{phénolate de sodium.}}{C_6H_5ONa} + \frac{1}{2}\uparrow H_2$$

b) Le phénol réagit sur la *soude*, à froid, par une réaction réversible :

$$C_6H_5OH + NaOH \rightleftharpoons C_6H_5ONa + H_2O.$$

c) La solution aqueuse est *très faiblement ionisée* à froid; à chaud, la dissociation est suffisante pour rougir le tournesol. On doit donc écrire :

$$C_6H_5OH \rightleftharpoons (C_6H_5O)^- + H^+.$$

Par ces caractères, le phénol **se rapproche donc des acides,** ce qui explique son appellation ancienne, encore conservée souvent dans l'industrie, d'**acide phénique.** Il faut noter cependant :

— que le gaz carbonique (en solution acide carbonique très faible) *détruit les phénates* en régénérant le phénol (fig. 217);

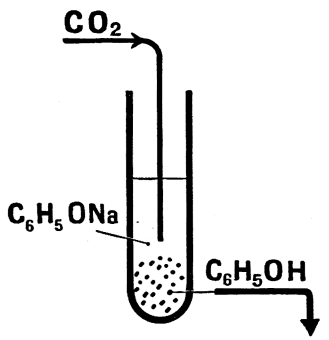


FIG. 217. — *Action du gaz carbonique sur un phénate.*

— que le phénol *n'agit pas sur les sels*;

— qu'il *n'agit pas sur les alcools*;

— que le pentachlorure de phosphore donne, par action sur lui, le composé C_6H_5Cl (chlorure de phényle) dont les caractères *diffèrent* de ceux des chlorures d'acides.

Ainsi le phénol ne peut être vraiment rangé parmi les acides; on doit seulement constater une certaine mobilité de l'hydrogène terminal du groupe $\varphi > C — O — H$.

2. ANALOGIES AVEC LES ALCOOLS.

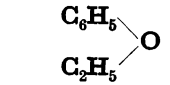
a) **Formation d'éthers-oxydes.** — En faisant passer des vapeurs de phénol sur de l'oxyde de thorium ThO_2, à 350 °, il y a deshydratation :

$$C_6H_5OH + C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}C_6H_5 + H_2O$$

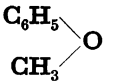
oxyde de phényle

C'est là une deshydratation comparable à celle des alcools.

On peut également obtenir des *oxydes mixtes* de *phényle — éthyle* et de *phényle — méthyle* :



phénétol (essence de fenouil)



anisol (essence d'anis).

b) **Formation d'esters.** — Les acides organiques réagissent, à chaud, sur le phénol :

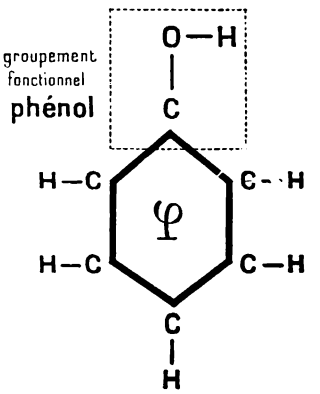
$$CH_3COOH + C_6H_5OH \rightleftharpoons H_2O + CH_3COOC_6H_5$$

acétate de phényle.

La réaction et sa limite (environ 8 % de phénol transformé quand on est parti du mélange équimoléculaire) rappellent l'estérification des alcools tertiaires.

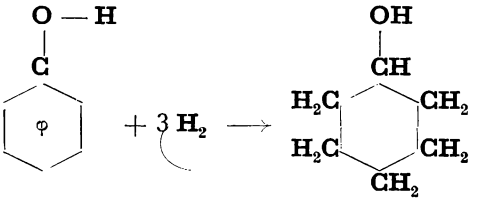
Cependant les acides minéraux sont sans action directe sur le phénol, alors qu'ils réagissent aisément sur les alcools.

En résumé, si le phénol présente certaines analogies d'une part avec les acides très faibles, d'autre part avec les alcools tertiaires, l'ensemble de ses propriétés légitime la considération d'une fonction particulière : la ***fonction phénol,*** *dont le groupement fonctionnel apparaît dans un radical oxhydrile, rattaché directement au noyau benzénique :*



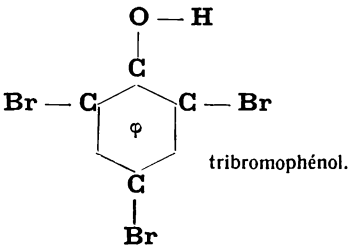
202. PROPRIÉTÉS DUES AU NOYAU. — Les propriétés du noyau *phène* se retrouvent dans le phénol; elles sont toutefois un peu modifiées par la présence de la chaîne latérale.

1. HYDROGÉNATION. — Par la méthode classique de SABATIER et SENDERENS on peut fixer *en bloc* **6** atomes d'hydrogène sur une molécule de phénol, par addition :



On obtient un véritable alcool secondaire cyclique saturé, le *cyclohexanol* $C_6H_{11}OH$.

2. ACTION DU BROME. — En versant de l'eau phéniquée dans de l'eau de brome, celle-ci se décolore, puis apparaît un précipité blanc de *tribromophénol* (fig. 218). La réaction est un caractère analytique du phénol.



tribromophénol.

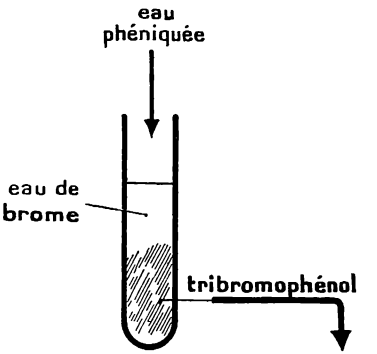
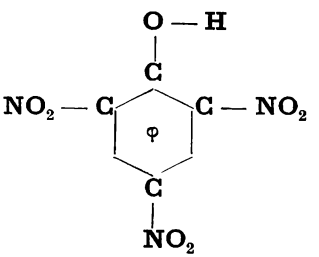


FIG. 218. — *Bromation du phénol.*

La présence du groupe $> C - O - H$ a orienté nettement les substitutions en position *ortho* et *para*. Le tribromophénol, isolé et pesé, peut servir à effectuer un dosage du phénol.

3. ACIDE NITRIQUE — *La nitration du phénol est plus facile que celle du benzène.* Le mélange sulfonitrique conduit au dinitrophénol, puis au trinitrophénol symétrique :



Les substitutions ont été encore orientées en *ortho* et *para*.

Le trinitrophénol est un solide cristallisé, jaune vif, nommé ***acide picrique.***

Il est soluble dans l'eau et sa solution, fortement ionisée, présente les caractères des *acides forts*. C'est d'ailleurs un *monoacide*, les ions H^+ étant fournis par l'hydrogène du groupe **COH**.

Les sels de cet acide, ou *picrates*, sont bien définis par leur caractère de sels, analogues à ceux des sels minéraux. Le picrate de sodium est soluble; ceux de potassium et d'ammonium sont insolubles. La figure 219 résume une expérience de précipitation du picrate de potassium par action de l'acide picrique sur un sel de potassium.

L'acide picrique, en solution, a été employé pour *teindre* en jaune la laine et la soie.

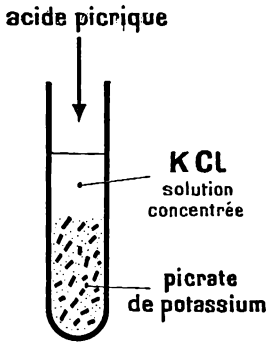


FIG. 219. — *Précipitation du picrate de potassium.*

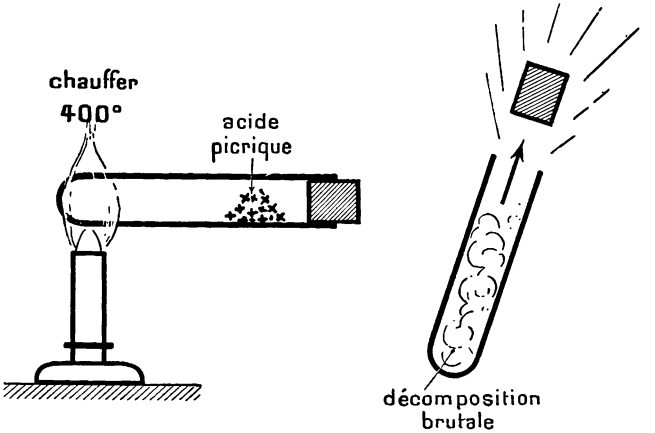


FIG. 220. — *Décomposition brutale de l'acide picrique par élévation de température.*

C'est un *calmant* immédiat et efficace des douleurs dues aux brûlures superficielles.

A l'état fondu il peut se décomposer par une brusque élévation de température ou sous l'effet d'une capsule de fulminate. Une expérience simple met en évidence cette instabilité : quelques cristaux d'acide picrique étant disposés vers l'orifice d'un tube à essais (pyrex), obturons légèrement le tube, puis, en le tenant horizontal, chauffons assez fortement le fond. Quand nous redressons le tube, l'acide picrique, tombant sur la partie chauffée, explose et les gaz produits expulsent le bouchon (fig. 220).

La décomposition peut être formulée d'*une manière approchée* (1) par le schéma suivant :

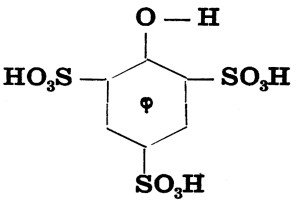
$$\begin{matrix}(NO_2)_3 - C_6H_2 - OH \\ (NO_2)_3 - C_6H_2 - OH\end{matrix} \longrightarrow 12\,\overset{\nearrow}{CO} + 3\,\overset{\nearrow}{N_2} + 2\,\overset{\nearrow}{H_2O} + \overset{\nearrow}{H_2} + 450\ \text{kcal.}$$

On voit que le volume gazeux libéré par un faible volume solide est très grand. Comme la réaction s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur, la pression obtenue,

(1) L'équation chimique néglige, en particulier, la formation de carbone (fumée) lors de la destruction explosive.

très élevée, provoque des effets mécaniques considérables. L'acide picrique fondu puis coulé, est employé, sous le nom de **mélinite**, au chargement des obus. Le dégagement d'oxyde de carbone aux points de chute des projectiles peut, dans certains cas (ouvrages enterrés et mal ventilés), en aggraver le danger.

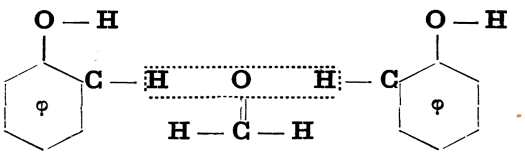
4. ACIDE SULFURIQUE. — La *sulfonation du phénol est plus facile que celle du benzène.* Les substitutions se « bloquent » à la formation du *dérivé trisulfoné symétrique :*



203. ACTION DE L'ALDÉHYDE FORMIQUE.

Expérience (fig. 221) : mélangeons de l'eau phéniquée avec une solution de formol (ou méthanal), HCHO; ajoutons quelques gouttes d'acide chlorhydrique et chauffons modérément. Une réaction s'amorce; elle est exothermique. Un corps blanc se sépare; il durcit par refroidissement; c'est une matière plastique, un **phénoplaste.**

Une molécule d'eau s'élimine entre deux molécules de phénol et une molécule de l'aldéhyde



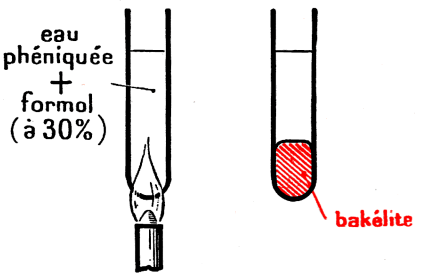
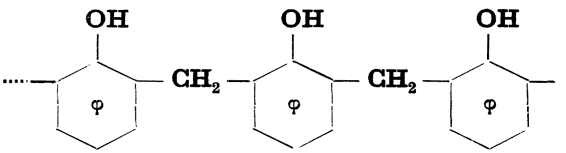


FIG. 221.
Obtention d'une bakélite

et le reste — CH_2 — du méthanal sert de pont entre deux noyaux benzéniques; puis la condensation s'étend de proche en proche à d'autres noyaux, le résultat étant l'enchaînement du type :



C'est le chimiste BAKELAND qui, le premier, en 1908, a indiqué une telle réaction, point de départ de la fabrication active de nombreux types de *bakélites.* Aujourd'hui le phénol est la matière première de l'industrie des phénoplastes.

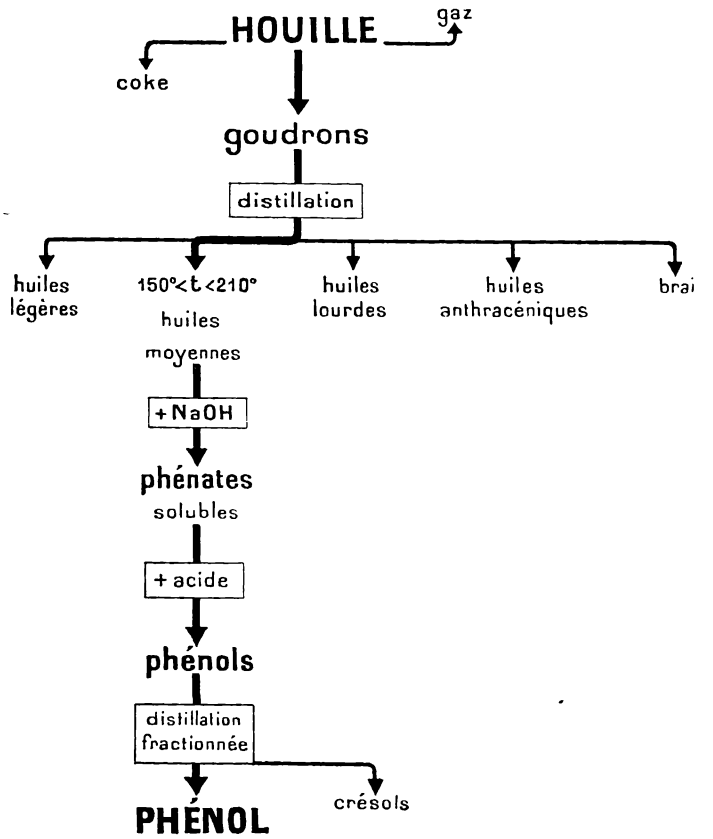
PRÉPARATION

La grande industrie chimique organique demande d'énormes quantités de phénol pour les fabrications suivantes :

explosifs;
colorants;
phénoplastes;
produits pharmaceutiques (aspirine, adrénaline...).

A côté de l'extraction à partir des goudrons de houille, il a fallu créer et développer plusieurs synthèses importantes.

204. EXTRACTION DES GOUDRONS DE HOUILLE. — Ce sont les *huiles moyennes* (§ 194) qui fournissent le phénol. Obtenues par distillation entre + 150 °C et 210 °C, par refroidissement elles abandonnent un carbure solide, le



naphtalène (point de fusion + 80°). Le liquide est traité par la soude; les phénols qu'il contient (de 20 à 30 %) passent à l'état de phénates solubles dans l'eau qu'on peut ainsi séparer. Ensuite l'action d'un acide (chlorhydrique, carbonique) libère les phénols : *phénol ordinaire* : 60 % environ; *crésols* : 25 %. La purification du phénol se fait par distillation fractionnée.

205. PROCÉDÉS SYNTHÉTIQUES.

1) A PARTIR DU BENZÈNE MONOSULFONÉ. — Le benzène monosulfoné $C_6H_5SO_3H$, obtenu par la sulfonation étudiée au § 192, conserve dans la chaîne latérale $-SO_3H$ un atome d'hydrogène qui en fait un véritable *acide*, l'*acide benzène-monosulfonique*. Traité par le carbonate disodique il donne le benzène-monosulfonate de sodium $C_6H_5SO_3Na$. Ce corps est traité par la soude fondue à 300° (fusion alcaline) : il y a formation de sulfite de sodium et de phénate de sodium

$$C_6H_5SO_3Na + NaOH \longrightarrow H_2O + Na_2SO_3 + \underset{\text{phénate de sodium.}}{C_6H_5ONa}$$

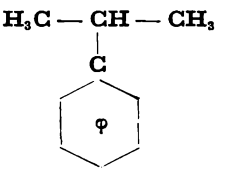
L'action d'un acide sur ce dernier corps libère le phénol.

2) A PARTIR DU MONOCHLOROBENZÈNE. — Le monochlorobenzène est obtenu directement par action du chlore sur le benzène (§ 190) par *chloration*. L'action de la soude diluée, à l'autoclave, vers 350 °C et sous une pression de l'ordre de 250 kgf/cm², donne le phénate de sodium

$$C_6H_5Cl + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{phénate de sodium.}}{C_6H_5ONa} + NaCl + H_2O$$

Un acide libère ensuite le phénol.

3) PROCÉDÉ AU CUMÈNE. — C'est un procédé nouveau appelé, semble-t-il, à un grand développement. Le **propène** $CH_2 = CH - CH_3$ produit en abondance par les raffineries de pétrole, se fixe sur le benzène en donnant l'isopropylbenzène ou **cumène :**



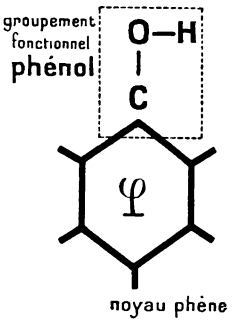
Ce composé, oxydé par **l'air,** donne un produit complexe peu stable, l'hydroperoxyde de cumène $\left[C_6H_5 - CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}, nO_2, mH_2O\right]$ qui se décompose ultérieurement en **acétone : $(CH_3)_2CO$ et phénol C_6H_5OH.**

Les trois fabrications synthétiques que nous venons d'envisager se proposent, évidemment, le même but : *introduire un atome d'oxygène dans la molécule de benzène* pour en faire une molécule de phénol. On a signalé (§ 199) que l'oxydation directe du benzène en phénol est possible mais d'un très mauvais rendement. On voit que l'industrie, afin d'obtenir des résultats intéressants au point de vue économique, en particulier grâce à l'oxydation par *l'air* dans le procédé au cumène, doit suivre des chemins souvent bien détournés.

La production annuelle française de phénol a été en 1958 de l'ordre de 40 000 tonnes dont plus des 9/10 étaient du phénol de synthèse.

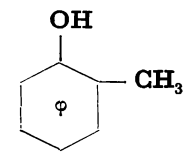
FONCTION PHÉNOL

206. Les phénols sont caractérisés par un *radical oxhydrile directement rattaché à un noyau phène;* on peut donc leur attribuer, comme formule générale :

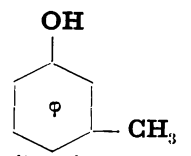


Ils présentent des propriétés analogues à celles du phénol. Citons quelques exemples:

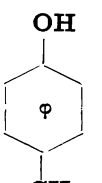
CRÉSOLS



ortho crésol

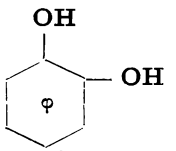


méta crésol

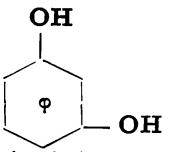


para crésol.

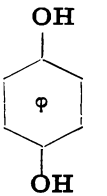
DIPHÉNOLS



pyrocatéchol
(pyrocatéchine)



résorcinol
(résorcine)



hydroquinone.

La *pyrocatéchine* et l'*hydroquinone*, qui ont des propriétés réductrices, entrent dans la composition de révélateurs photographiques. Le *résorcinol* est employé pour préparer des matières plastiques et des colorants.

EXERCICES

173. Dans quelle masse de phénol peut-on faire disparaître 4,6 cg de sodium? Quel volume gazeux s'est dégagé?

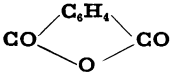
174. Quelle masse de précipité peut-on obtenir en versant 0,8 g de brome dans un excès de phénol?

175. On transforme 100 g de phénol en picrate de potassium. Dire par quelles réactions et calculer, en admettant un rendement de 80 %, la masse de picrate de potassium obtenue.

176. En supposant correcte la réaction de destruction de la mélinite indiquée au § 225, calculer le volume des gaz dégagés par l'explosion de 100 g de mélinite. Calculer également la pression que pourraient atteindre ces gaz, en admettant qu'ils se dégagent dans un volume de 200 cm^3, où ils sont portés à une température de + 2 700 °C.

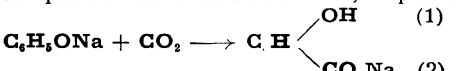
177. Comment, en partant de matériaux, communs : calcaire, charbon, eau, sel marin air, peut-on faire la synthèse totale du phénol?
Ecrire les réactions et indiquer les différentes possibilités industrielles de leur réalisation.

178. Une molécule d'anhydride phtalique



agit sur deux molécules de phénol. Il se forme une molécule d'eau (2 H empruntés à 2 noyaux différents de phénol, en position para, O emprunté à un des deux groupes carbonyles de l'anhydride phtalique). Ecrire la formule développée du corps obtenu, bien connu sous le nom de ***phtaléine du phénol.***

179. Sur le phénate de sodium, le gaz carbonique se fixe, sous pression, à 130° environ, en additionnant sa molécule, avec transposition de l'atome de sodium, d'après :



salicylate de sodium.

Ce dernier corps, qui est un sel, traité par l'acide chlorhydrique, donne *l'acide salicylique*, acide-phénol, dont la fonction phénol peut être estérifiée par la chlorure d'acétyle; on obtient alors un acide-ester, *l'acide acétylsalicylique*, corps blanc, fondant à + 135°, connu sous le nom ***d'aspirine.***
Établir la formule développée de l'aspirine.

PROBLÈMES

40. On traite 9,4 g de phénol par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique; on fait cristalliser le produit de la réaction.

1° Sachant que le rendement de la réaction est égal à 80 % de la quantité théorique, on demande le poids de la matière nitrée obtenue.

2° Ce corps, de réaction acide, est saturé par de la potasse; on demande le poids du sel obtenu.

3° Enfin, 0,229 g du corps acide, brûlé par les procédés habituels de l'analyse organique, donne un mélange de gaz que la potasse réduit à l'état d'azote pur. On demande le volume de ce gaz dans les conditions normales.

$$\mathbf{H} = 1; \quad \mathbf{C} = 12; \quad \mathbf{N} = 14; \quad \mathbf{O} = 16; \quad \mathbf{K} = 39.$$

(M. E. Lille.)

41. L'analyse de 0,5 g d'un composé organique ternaire, formé de C, H, O, a donné un poids de $CO^2 = 1{,}404$ g et un poids d'eau (H^2O) = 0,288 g.

1° Quelle est la composition centésimale du corps?

2° Quelle est sa formule, sachant que le rapport $\frac{d}{D}$ de l'abaissement d du point de congélation d'une solution aqueuse de ce corps à l'abaissement D du point de congélation d'une solution aqueuse d'alcool éthylique pur, renfermant la même masse de chacun des deux corps dissoute dans 100 g d'eau, est

$$\frac{d}{D} = \frac{1}{2{,}04}?$$

3° Quelle est la formule de constitution de ce corps, sachant qu'il joue le rôle d'acide faible avec la soude, et qu'il donne un éther quand on le chauffe avec un chlorure d'acide?

$$\mathbf{H} = 1, \quad \mathbf{C} = 12, \quad \mathbf{O} = 16.$$

(M. E.)

CHAPITRE XXI

ANILINE $C_6H_5NH_2$

L'aniline fut obtenue pour la première fois, en 1826, par la distillation sèche de l'indigo (nommé *anil* en espagnol).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

207. CONSTANTES. STRUCTURE.

a) L'aniline pure est un *liquide incolore* huileux, mais qui jaunit et devient brun et même noir au contact de l'air, car son oxydation donne divers produits colorés.

Son *odeur est désagréable;* sa *saveur est âcre.* Sa *densité* est voisine de 1.

L'aniline admet comme *point de fusion* + 6 °*C* et comme *point d'ébullition* + 184 °*C*. Elle est *très peu soluble dans l'eau* et présente avec l'eau le phénomène de miscibilité réciproque; en laissant reposer un mélange d'eau et d'aniline qu'on vient d'agiter on voit se séparer, après un certain temps, deux couches (fig. 222) : la couche supérieure contient seulement 4 % d'aniline (*eau d'aniline*); au dessous on trouve une solution ne contenant que 5 % d'eau.

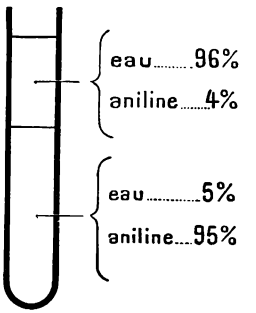
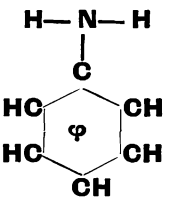


FIG. 222. — *Miscibilité réciproque de l'aniline et de l'eau.*

L'aniline est soluble dans de nombreux solvants organiques. Absorbée par voie buccale, ou par la peau, elle se révèle *très toxique.*

b) L'analyse quantitative conduisant à la formule moléculaire C_6H_7N, la formule développée dérive immédiatement de sa préparation : hydrogénation totale du *mononitrobenzène* $C_6H_5NO_2$. Nous écrirons donc cette formule :



soit, en formule semi-développée : $C_6H_5 - NH_2$.

c) L'aniline qui peut supporter, à l'ébullition, sans se décomposer, une température de + 184 °C, doit être considérée comme un composé organique ***assez stable.***

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Comme pour le phénol nous distinguerons trois groupes de propriétés

a) ***oxydations.***

b) propriétés dues au ***groupe*** $\varphi > C - NH_2$.

c) propriétés dues au ***noyau benzénique.***

208. OXYDATIONS. — L'aniline est un corps organique dont l'oxydation peut revêtir de multiples formes.

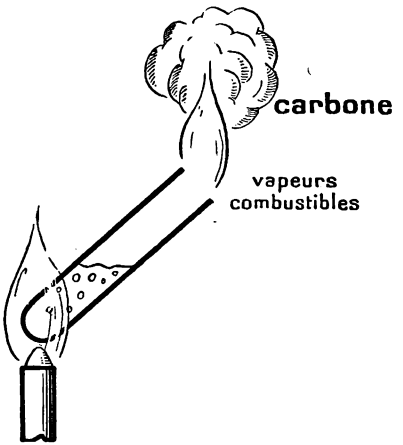


FIG. 223. — *Les vapeurs d'aniline brûlent.*

a) Combustion dans l'air. — Des vapeurs d'aniline brûlent dans l'air (fig. 223). La flamme est *fuligineuse;* la combustion n'est donc pas complète.

b) Oxydants. — L'aniline est *très sensible aux oxydants,* même à froid; les résultats sont complexes et donnent des composés généralement fortement colorés, dont la nature n'est pas toujours exactement connue. Citons quelques expériences (fig. 224 à 228) :

— le *bichromate de potassium* en solution sulfurique donne une coloration *bleue intense;*

— le *chlorure de chaux,* une coloration *violette;*

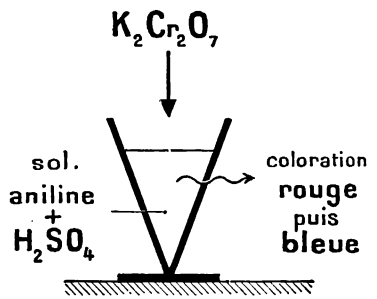


FIG. 224.

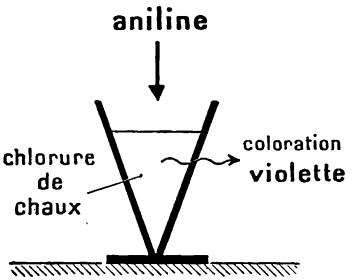


FIG. 225.

— l'*hypobromite de sodium*, un précipité *jaune orangé* (jus de tomate);
— l'*hypochlorite de sodium* (eau de Javel) une coloration *violette;*

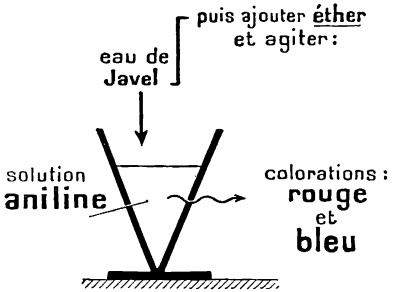


FIG. 226.

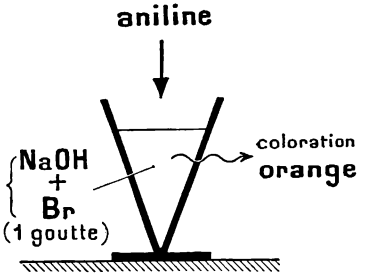


FIG. 227.

— le *chlorate de potassium*, le *chlorate de sodium*, *les sels ferriques*, une teinte *noire* très stable, le *noir d'aniline.*

Ces exemples permettent de supposer le rôle particulièrement important de l'aniline dans la chimie des colorants.

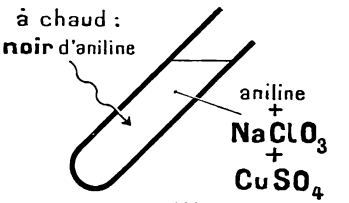


FIG. 228.

209. PROPRIÉTÉS DUES AU GROUPE $\varphi > C - NH_2$.

Le groupement $\varphi > C - NH_2$, apporte les caractères de la *fonction amine* dérivant de l'ammoniac NH_3 par substitution d'un radical C_6H_5 (phène) à un atome d'hydrogène.

1. Ionisation. — La solution aqueuse d'aniline est *faiblement conductrice* du courant électrique. L'ionisation montre la présence d'ions OH^-; on doit donc admettre, en présence d'eau, l'existence des ions

$$[C_6H_5NH_3]^+ \quad \text{et} \quad OH^-$$

comme on admet, pour la solution ammoniacale les ions

$$[HNH_3]^+ \quad \text{et} \quad OH^-.$$

Cependant des mesures ont montré que l'eau d'aniline est une *base beaucoup plus faible que l'ammoniaque.*

2. Indicateurs colorés.

L'eau d'aniline est sans action très nette sur le tournesol sensible; elle ne rosit pas la phtaléine; mais elle peut ramener au jaune l'hélianthine rosie par un acide.

3. Action des acides. — Les acides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide acétique agissent sur l'aniline comme sur l'ammoniac. On obtient des composés d'addition à *caractère nettement salin* tels que :

$C_6H_5NH_2, HCl$	ou	$C_6H_5NH_3^+ Cl^-$	*chlorure de phénylammonium.*
$C_6H_5NH_2, H_2SO_4$	ou	$C_6H_5NH_3^+ SO_4H^-$	*sulfates de phénylammonium.*
$(C_6H_5NH_2)_2, H_2SO_4$	ou	$2(C_6H_5NH_3)\ {}^+SO_4^{--}$	
$C_6H_5NH_2, HCH_3CO_2$	ou	$C_6H_5NH_3^+ CH_3CO_2^-$	*acétate de phénylammonium.*

Ces sels sont solubles dans l'eau et leurs solutions rougissent le tournesol par suite d'une hydrolyse saline résultant des propriétés basiques très faibles de l'aniline.

4. Action sur les sels. — Dans quelques solutions *très étendues* de sels (chlorure de zinc, chlorure ferrique, sulfate d'aluminium, sulfate de cuivre, nitrate d'argent) versons peu à peu l'aniline (fig. 229). Les résultats sont analogues à ceux que donne

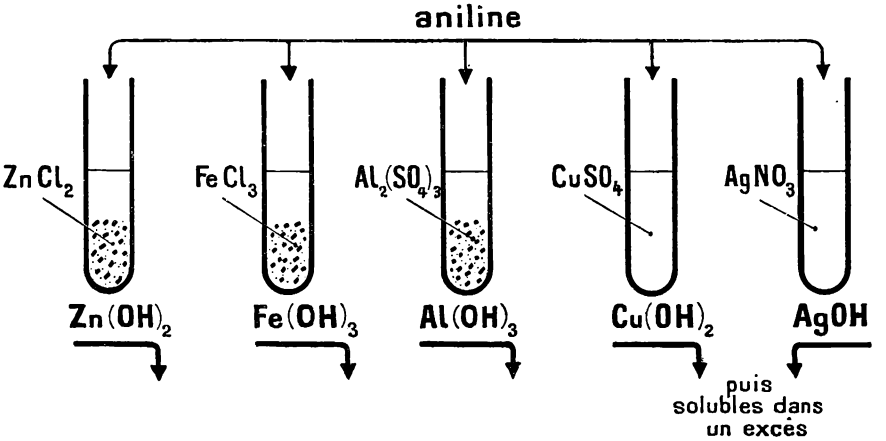


FIG. 229.

l'ammoniaque : les *hydroxydes* de zinc, ferrique, d'aluminium, insolubles, *sont précipités;* la réaction de *l'ion cuivrique* paraît plus complexe car le *précipité* obtenu, *vert* (et non bleu) se dissout difficilement dans un excès d'aniline; l'*hydroxyde d'argent se dissout dans un excès* d'aniline (analogie avec le nitrate d'argent ammoniacal).

210. PROPRIÉTÉS DUES AU NOYAU. — Les propriétés fondamentales du noyau benzénique subsistent dans l'aniline et on peut agir sur ce noyau sans altérer la chaîne latérale.

— par *hydrogénation*;
— par *chloration*;
— par *nitration*;
— par *sulfonation*; on obtient alors l'*acide sulfanilique* de formule HSO_3–C$_6$H$_4$–NH_2

En résumé, l'aniline, par l'ensemble de ses propriétés chimiques, est à ***rapprocher de*** *l'ammoniac dont elle dérive par la substitution d'un noyau benzénique à un atome d'hydrogène; c'est une* ***amine aromatique.***

211. RÉACTION SPÉCIALE DE L'ACIDE NITREUX. DIAZOÏQUES ET AZOÏQUES.

L'acide nitreux naissant, obtenu par exemple en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium, réagit, à 0 °C, sur l'aniline : il y a *oxydation* du groupe — NH_2 et *soudure* de deux atomes d'azote :

$$C_6H_5 - N\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + O = N - OH \longrightarrow H_2O + C_6H_5 - N = N - OH$$

hydroxydiazobenzène.

Comme on est en milieu chlorhydrique, la réaction se poursuit ainsi :

$$C_6H_5 - N = N - OH + H - Cl \longrightarrow C_6H_5 - N = N - Cl + H_2O$$

chlorure de diazobenzène.

Ce dernier corps appartient à la famille des dérivés ***diazoïques,*** dont la formule générale peut s'écrire

$$Ar - N = N - X$$

radical aromatique — halogène ou oxhydrile ou anion.

Les dérivés diazoïques, qui ne sont stables qu'à basse température, sont des agents de synthèses très importants. Le groupement — $N = N$ — confère en effet à toutes les molécules qui le portent la possibilité de se condenser, avec des amines aromatiques ou des phénols, en donnant des *substances douées de colorations très intenses* et d'une très grande diversité. On fabrique ainsi des milliers de ***colorants azoïques.***

PRÉPARATION

L'aniline se rencontre en faible quantité dans les *goudrons de houille.* L'industrie la prépare exclusivement par synthèse; cette opération est une réduction du mononitrobenzène par l'hydrogène naissant, en milieu acide, ou par catalyse :

$$C_6H_5NO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O.$$

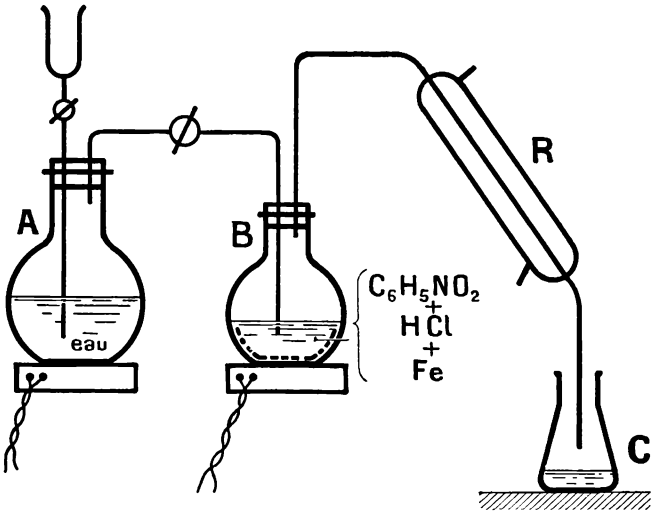


FIG. 230. — *Préparation de l'aniline au laboratoire.*

212. AU LABORATOIRE (fig. 230). — Le ballon **B** contient environ 50 grammes de nitrobenzène, 150 grammes de limaille de *fer* et 30 grammes d'*acide chlorhydrique* ajoutés lentement en agitant. On chauffe doucement pendant une heure; l'aniline formée s'unit à l'acide chlorhydrique et donne le chlorure de phénylammonium.

Une addition de *soude* déplace l'aniline de ce sel. On envoie alors dans le ballon **B** un énergique courant de vapeur d'eau, produit en **A.** L'aniline est entraînée par la vapeur d'eau, puis condensée par le réfrigérant **R** et recueillie

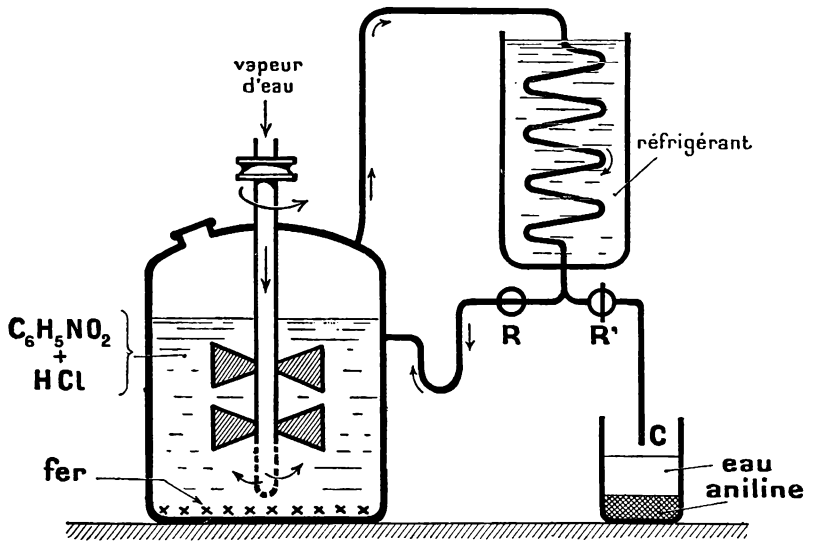


FIG. 231. — *Préparation industrielle de l'aniline.*

en **C** à l'état impur. Deux distillations successives permettent de ne conserver, finalement, que la portion qui bout entre 180 °C et 184 °C. Le rendement est très bon.

213. DANS L'INDUSTRIE (fig. 231). — L'hydrogénation du nitrobenzène s'effectue dans une cuve contenant ce produit accompagné de fer et d'acide chlorhydrique.

Par agitation on déclenche la réaction, qui est vive; le chlorure de phénylammonium est entraîné vers le réfrigérant par l'arrivée d'un *courant de vapeur d'eau* et, le robinet **R** étant ouvert pendant que **R'** reste fermé, le liquide condensé dans le serpentin retourne à la cuve jusqu'à réaction complète.

On sature alors le liquide par la *chaux* qui neutralise l'excès d'acide chlorhydrique et, agissant sur le sel de phénylammonium, en *libère l'aniline.*

Fermant **R** et ouvrant **R'** on envoie un *nouveau courant de vapeur d'eau*; l'aniline est entraînée et, après condensation, se sépare de la couche d'eau dans le bac **C.**

Le rendement est presque égal au rendement théorique; il atteint 90 %.

Des résultats au moins aussi bons sont obtenus par la **méthode catalytique,** dans laquelle on envoie un mélange gazeux de mononitrobenzène et d'hydrogène sur du nickel, ou sur du cuivre, maintenus à 300 °C environ. Dans ces conditions on parvient à l'hydrogéner le groupe — NO en respectant l'intégrité du noyau benzénique.

EXERCICES

180. Quelle est la masse du précipité formé quand on verse une solution contenant 2 g d'aniline dans un excès d'une solution de chlorure de zinc?

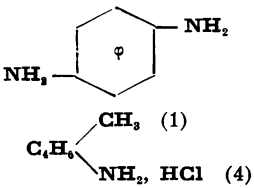
181. Quels poids de fer et d'acide chlorhydrique interviennent dans la préparation d'une tonne d'aniline?

182. Écrire les formules développées des *toluidines*, monoamines dérivant du toluène.

183. Écrire les réactions permettant le passage de l'acétylène à l'aniline.

184. On hydrogène 100 g de dinitrobenzène (1) — (3) pour préparer l'amine correspondante (*métaphénylène diamine*). Quelle masse de diamine peut-on, au maximum, obtenir? Combien de polyamines le benzène peut-il donner? Indiquer leurs noms.

185. Donner des noms aux composés dont les formules suivent :



186. L'acide parasulfanilique, traité par l'acide nitreux, à 0 °C, se comporte comme l'aniline et donne un diazoïque. Écrire la réaction.

Une molécule de ce diazoïque, condensé avec une molécule de diméthylaniline (amine tertiaire mixte aromatique et deux fois méthylique) subit une réaction dite *copulation,* au cours de laquelle s'élimine une molécule d'eau, aux dépens du groupe OH du diazoïque et de H du noyau de la diméthylaniline, en position para. Il se forme, dans cette réaction de l'***hélianthine.*** Établir la formule développée de l'hélianthine.

LECTURE

LES MATIÈRES PLASTIQUES, CORPS PURS CRÉÉS PAR LA SYNTHÈSE

On s'accorde généralement à donner des matières plastiques la définition suivante : *substances qui, sous l'effet de contraintes extérieures, peuvent acquérir différentes formes et les conserver quand on supprime les contraintes.*

Entrent alors dans ce cadre la cire, le mastic, le beurre, l'argile, des résines et gommes, qui sont des mélanges de produits naturels ou extraits de produits naturels; se trouvent exclus les corps qui, tels les caoutchoucs, reviennent à leur forme initiale quand on fait cesser la cause déformante.

La plus ancienne des matières plastiques créées par les chimistes est le *celluloïd*, dont la fabrication remonte aux environs de 1870. Aujourd'hui les « plastiques » de synthèse sont très nombreux; leur emploi est déjà très répandu et leur avenir paraît immense. Leur classification dépend essentiellement du point de vue auquel on se place : le fabricant d'objets moulés ou de textiles n'adopte certainement pas, dans son usine, les mêmes critères que le chimiste dans un laboratoire de recherche pure.

Proposons-nous de résumer l'essentiel, en laissant au second plan les caractères d'ordre pratique. Rapprochons, autant que possible, quelques-unes de ces substances, citées parfois sous leur nom commercial le plus courant, des réactions fondamentales qui appartiennent aux grandes fonctions organiques ([1]). Nous pourrons distinguer :

I. Les matières dérivées directement de produits naturels;

II. Les résines synthétiques carbonées, divisées elles-mêmes en *thermoplastiques* et *thermodurcissables;*

III. Les résines synthétiques siliconées, ou silicones.

A titre d'exemples, nous envisagerons également les étapes de deux synthèses, celles de deux produits très répandus, dont les noms, « *plexiglas* » et « *nylon* » sont devenus familiers.

(1) Les numéros entre crochets [ ] renvoient aux paragraphes du Cours.

I. MATIÈRES DÉRIVÉES DE PRODUITS NATURELS

A. à partir de la cellulose
$[C_6H_{10}O_5]_n$ polyalcool

- cellulose régénérée, après dissolution dans le sulfure de carbone. . — *cellophane*
- acétates de cellulose : esters acétiques [155]. — *rayonne d'acétate rhodoïd*
- nitrates de cellulose : ester nitrique [171] additionné de camphre. . — *celluloïd*
- acéto-butyrate de cellulose : ester mixte [171].

B. à partir de la caséine
protéine naturelle du lait, apparentée aux amines

- par immersion dans un bain de formol ..... — *galalithe*

II. RÉSINES SYNTHÉTIQUES CARBONÉES

Résines thermoplastiques

édifices en chaînes linéaires; la matière est déformable à chaud et conserve, par refroidissement la forme obtenue; déformation ultérieure possible par effort ou élévation de température. type : *celluloïd*

A. Résines vinyliques
dérivées du radical vinyl :
$CH_2 = CH - \ldots$

- *a*) polyéthylène [96]
- *b*) polystyrène (polymérisation du vinylbenzène ou styrolène : $[C_6H_5-CH=CH_2]_n$) — *polystyrène*
- *c*) mono et divinylacétylène (M. V. A. et D. V. A.) [109]
- *d*) alcool polyvinylique $[CH_2 = CHOH]_n$..... — *rhodoviol*
- *e*) chlorure de polyvinyle $[CH_2 = CHCl]_n$ [107] ..... — *rhodopas klégéform afcovyl*
- *f*) acétate de polyvinyle.
- *g*) chloroacétate de polyvinyle (ester mixte)
- *h*) acétals polyvinyliques (condensation d'aldéhydes avec l'alcool polyvinylique .....) — *rhovyflex*

B. Résines acryliques
dérivées de l'acide acrylique
$CH_2 = CH - COOH$

- polymétacrylate de méthyle..... — *plexiglas*

$$\left[CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - COOCH_3 \right]_n$$

C. Polyamides
condensation avec élimination d'eau d'un diacide et d'une diamine

- polyadipate d'hexaméthylène diamine..... — *nylon*

$$\left[-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - (CH_2)_4 - \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - NH - (CH_2)_6 - NH - \right]_n$$

II. RÉSINES SYNTHÉTIQUES CARBONÉES (*suite*)

Résines thermodurcissables

édifices tridimensionnels enchevêtrés. La mise en forme étant opérée à chaud, pendant que se forment les liaisons, la matière durcie n'est plus modifiable ultérieurement. type : *bakélite*.

A. Aminoplastes — condensation du formol et d'une amine, avec élimination d'eau.

- *a*) urée-formol ..... *pollopas*, *uralite*
- *b*) aniline-formol ..... *cibanite*
- *c*) mélanine-formol

B. Phénoplastes — condensation d'un phénol et d'un aldéhyde, avec élimination d'eau.

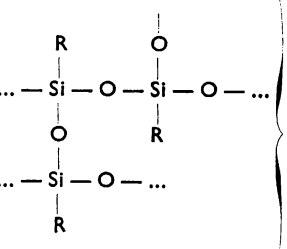
- *a*) phénol-formol [203]..... *bakélite*
- *b*) crésol-formol [206]
- *c*) résorcinol-formol [206]
- *d*) phénol-furfural

C. Polyesters — estérification des fonctions alcools d'un polyol par les fonctions acides d'un polyacide carboxylé (ou son anhydride), l'un au moins des deux réactifs étant non saturé. [169]

- *a*) glycérol-anhydride phtalique. $C_6H_4(CO)_2O$..... *résines glyptals*
- *b*) glycol ou alcool allylique ($CH_2 = CH - CH_2OH$) et polyacides..... *résines alkyds*

III. RÉSINES SYNTHÉTIQUES SILICONÉES

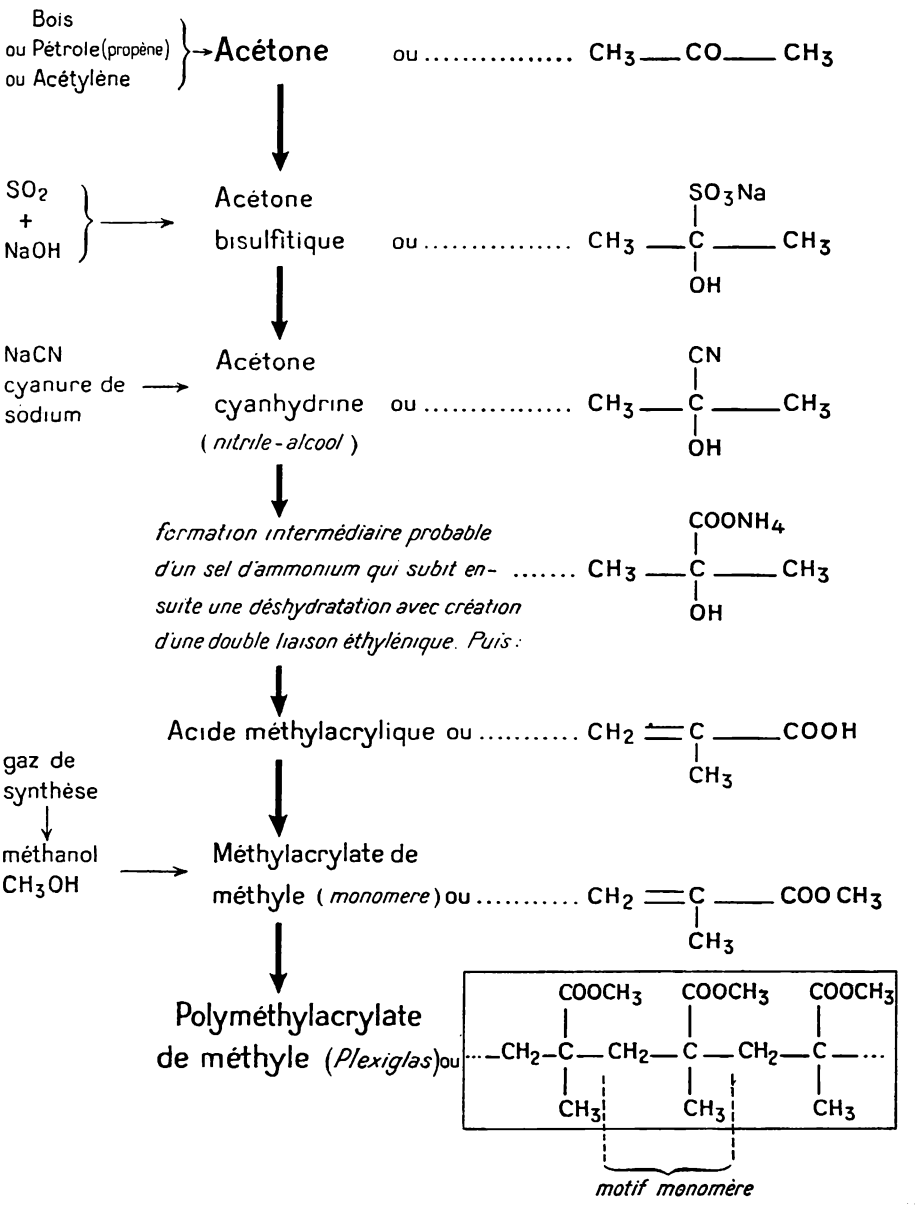
Le silicium **Si**, voisin du carbone **C** dans la classification périodique des éléments [17], peut remplacer le carbone dans la constitution d'édifices organiques. Formation de silanols, analogues aux alcools, capables de se condenser avec élimination d'eau. Il en résulte des anhydrides, analogues à l'éther-oxyde [126], qui forment des réseaux complexes du type ci-contre :



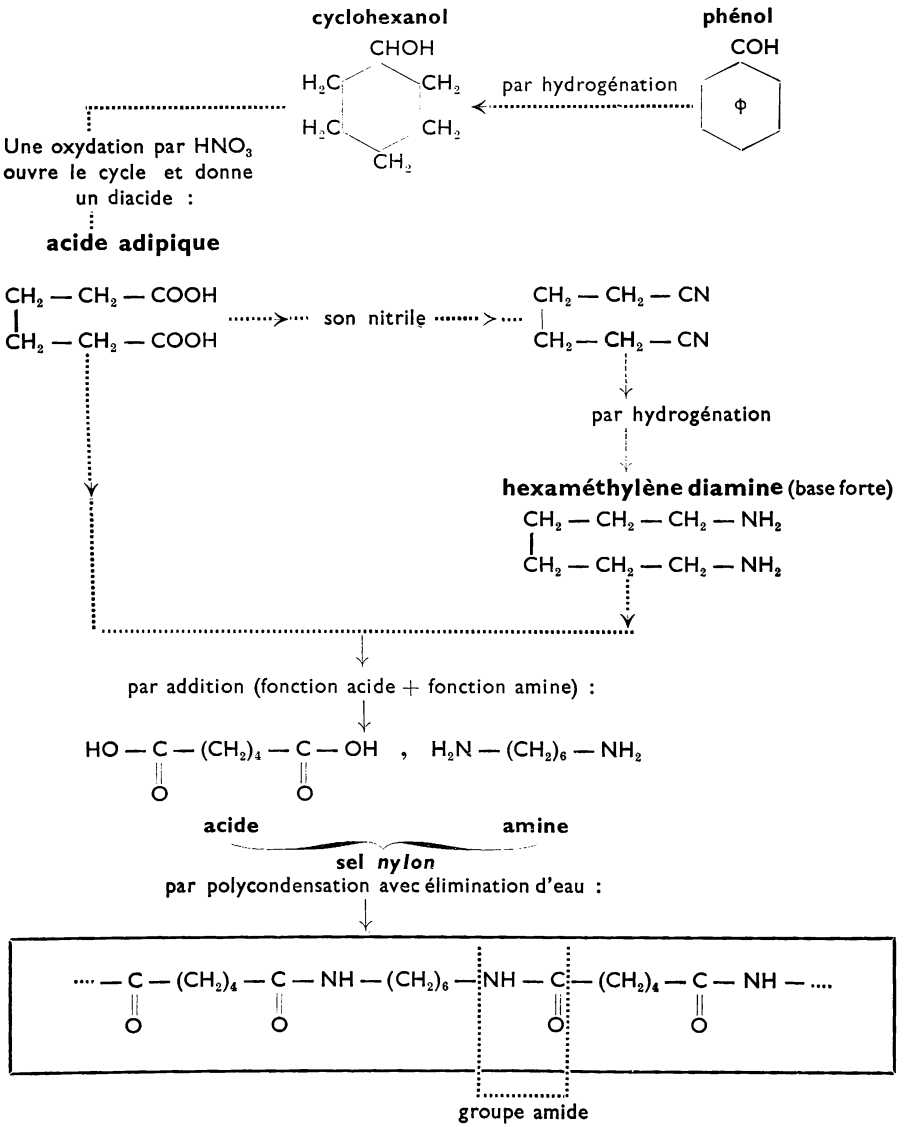
(R : radical alcoyle)

silicones

SYNTHÈSE DU "PLEXIGLAS" (autres noms: *lucite, perspex....*)



SYNTHÈSE DU « NYLON »



Le *nylon* est donc un polyamide.

Ce rapide panorama, ouvert sur un des aspects actuels de la chimie appliquée, nous invite à mieux comprendre ces quelques lignes de *Berthelot*, père de la synthèse totale, dont l'imagination, soutenue par les éclatantes démonstrations de son laboratoire, avait prévu, incomplètement il est vrai, l'essor des produits organiques artificiels :

La chimie possède cette faculté créatrice à un degré plus éminent encore que les autres sciences, parce qu'elle pénètre plus profondément et atteint jusqu'aux éléments naturels des êtres. Non seulement elle crée des phénomènes, mais elle a la puissance de refaire ce qu'elle a détruit; elle a même la puissance de former une multitude d'êtres artificiels, semblables aux êtres naturels, et participant de toutes leurs propriétés.

MARCELIN BERTHELOT (*La Synthèse chimique*).

Nous sommes entrés aujourd'hui dans une ère où le travail du Chimiste, toujours lié à des préoccupations pratiques par les contrôles des recherches et les exploitations industrielles, atteint parfois un degré d'abstraction réservé habituellement aux mathématiques; le voici amené à créer, pour en faire l'étude désintéressée autant que pour en tirer une application matérielle, d'innombrables corps purs. Il ne s'agit plus maintenant des « êtres artificiels semblables aux êtres naturels », mais d'entités nouvelles, façonnées par des méthodes nouvelles et douées de surprenantes propriétés dont nul équivalent ne se rencontre dans la nature.

En faisant ainsi naître des assemblages simples comme les chaînes du polyéthylène ou des réseaux beaucoup plus complexes comme ceux des résines glycérophtaliques, la synthèse moderne s'adapte parfaitement au jugement de Berthelot : ***« La chimie crée son objet »***.

PROBLÈMES

MASSES ATOMIQUES ET MOLAIRES. FORMULES

42. 1° Calculer en cm³ le volume moléculaire de l'hydrogène dans les conditions normales (0°, 760 mm), sachant que la masse atomique de l'hydrogène est 1,008; la densité de l'hydrogène par rapport à l'air $d = 0{,}0695$; le poids du litre d'air normal 1,293 g; l'hydrogène est diatomique.

2° Pour déterminer la masse atomique du magnésium, on attaque 0,195 g de magnésium par l'acide chlorhydrique en excès et l'on recueille l'hydrogène dégagé sur la cuve à eau. On recueille ainsi 190 cm³ d'hydrogène, la pression atmosphérique étant 768 mm et la température 15°.

Tension maximum de la vapeur d'eau à 15° = 12,7 mm; $\alpha = \frac{1}{273}$.

On rappelle la réaction : $2\,HCl + Mg = MgCl_2 + H_2$.

Calculer d'après ces données la masse atomique du magnésium.

3° Calculer l'erreur relative sur la masse atomique ainsi trouvée si l'on suppose avoir réalisé une erreur absolue de 1 mg sur la pesée du magnésium et de 1 cm³ sur le volume d'hydrogène recueilli.

(S. E. Madagascar.)

43. On détermine avec un thermomètre le point de congélation de deux solutions aqueuses d'alcool éthylique contenant l'une 80 g d'alcool par litre d'eau, l'autre 30 g seulement par litre. On observe — 3,31° pour la première et — 1° pour la seconde. Déduire de ces observations la correction à faire subir aux indications thermométriques.

Calculer la concentration d'une solution aqueuse de glycérine pour laquelle le même thermomètre indique le point de congélation à — 2,50°, en supposant que l'abaissement moléculaire du point de congélation pour la glycérine est le même que pour l'alcool.

Masse moléculaire de l'alcool éthylique 46
— de la glycérine 92

(M. E. Grenoble.)

44. Lorsqu'on volatilise du pentachlorure de phosphore Cl_5P, il se dissocie partiellement en donnant naissance à deux produits, gazeux dans les conditions de l'expérience; le trichlorure de phosphore Cl_3P et le chlore. La réaction se produit d'après l'équation.

$$Cl_5P \longrightarrow Cl_3P + Cl_2.$$

Sachant qu'à 180° la densité de vapeur du mélange résultant de la dissociation est 5, on demande de calculer la fraction de pentachlorure décomposé à cette température.

Cl = 35,5 **P** = 31.

(M. E. Clermont.)

45. On veut faire l'analyse élémentaire quantitative et déterminer la formule brute d'un composé organique ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

1° On brûle 1,25 g de ce composé. On obtient 1,50 g d'eau et 2,75 g de gaz carbonique. Trouver les quantités de carbone, d'hydrogène et d'oxygène que contiendraient 100 g de ce corps (composition centésimale).

2° Dans la mesure de densité de vapeur, on constate que 1,47 g de ce corps donne une masse d'air qui, ramenée à 27° sous une pression de 71 cm de mercure, occupe un volume de 0,647 litre.

Quelle est la masse moléculaire de ce corps?

Un litre d'air pèse 1,3 g à 0° sous une pression de 76 cm de mercure et le volume moléculaire, dans les mêmes conditions, est de 22,4 litres.

3° Trouver la formule brute de ce composé. On prendra pour les masses atomiques du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène les masses 12, 1 et 16.

Remarque. — Les deux premières questions sont indépendantes.

(S. E. Alger.)

46. 1° On fait passer 4,60 g d'un composé oxygéné de l'azote sur du cuivre porté au rouge; on recueille dans l'éprouvette 1 230 cm³ d'azote; ce volume est mesuré à 15° sur une cuve à eau, le niveau de l'eau dans l'éprouvette étant à 5 cm au-dessus de celui de la cuve. La pression atmosphérique est alors de 75 cm de mercure et la tension de vapeur saturante de l'eau à 15° est 12,7 mm de mercure; la densité du mercure est 13,6.

Quelle est la composition centésimale et la formule du composé?

2° On dissout 1 g du composé dans 100 g d'acide acétique; l'abaissement du point de congélation est de 0,425°. Déterminer la formule moléculaire du composé, la constante cryoscopique de l'acide acétique étant 3 900.

3° On mesure la densité de vapeur du composé à 150°; on trouve 1,58. Déterminer la formule moléculaire du composé.

4° A 80° la densité de vapeur est 1,84; on explique ce fait en admettant que les deux formes de molécules caractérisées dans les parties 2° et 3° existent simultanément. Calculer le rapport du nombre de molécules de la forme caractérisée dans la partie 2° au nombre de molécules de la forme caractérisée dans la partie 3°.

(*M. E. Lille.*)

47. Détermination de la masse atomique de deux échantillons de plomb, l'un, A, provenant de la pechblende, l'autre, B, d'une galène. On pèse au 1/10 mg près 5 g de chacun des échantillons; puis on les traite par l'acide nitrique et l'on obtient après dessiccation du nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$. (Prendre O = 16, N = 14.)

1° La masse de nitrate obtenue est très voisine de 8 g : en déduire une valeur approchée de la masse atomique du plomb.

2° Les pesées précises faites au 1/10 mg près donnent :

pour l'échantillon A : 8,0075 g de nitrate;

pour l'échantillon B : 7,9955 g de nitrate.

Calculer les masses atomique des deux échantillons.

3° Discussion de la précision : estimer l'ordre de grandeur de la précision relative sur la masse atomique, en admettant que celles de N et de O sont exactement connues.

O = 16 exactement, N = 14,008. Peut-on faire tous les calculs en prenant simplement N = 14 ou doit-on tenir compte de la correction apportée par la partie décimale de N?

Exprimer les masses atomiques cherchées en indiquant entre quelles limites elles se trouvent d'après les expériences décrites.

N. B. On utilisera la relation : $\frac{1}{1+\varepsilon} = 1 - \varepsilon$, et l'on fera tous les calculs à la règle.

(*M. E. Besançon*).

48. I. L'exemple étudié sera celui d'un carbure saturé de formule C_nH_{2n+2}. La détermination de la formule se ramène donc à la détermination de n.

1° *a*) Montrer que, si l'on connaît la masse moléculaire M d'un carbure saturé, on peut déterminer sa formule.

b) *Exemple.* — On détermine par cryométrie dans le benzène la masse moléculaire de ce carbure. La solution utilisée contient exactement 2 grammes de carbure pour 100 grammes de solution. Elle commence à se congeler à une température inférieure de $\delta = 0{,}60$ °C à la température de congélation du benzène pur. Sachant que la constante cryométrique de ce dernier est 5 100, quelle est la masse moléculaire du carbure et quelle est sa formule?

c) En fait, l'abaissement cryométrique n'est connu qu'à 0,05 °C près. En négligeant toutes les autres erreurs, montrer que la formule du carbure ne peut être donnée avec précision.

Quelles sont, compte tenu de l'incertitude sur t, les formules possibles pour ce carbure?

2° *a*) Soit A la masse de carbone contenue dans 100 grammes de carbure. Montrer que la connaissance de A permet de déterminer n (on exprimera n en fonction de A).

b) *Exemple.* — La combustion d'une masse $m = 0{,}500$ gramme du carbure précédent donne une masse $m_1 = 1{,}553$ gramme d'anhydride carbonique. Quelle est la formule du carbure?

c) En fait, les masses précédentes ne sont connues qu'à 0,0005 gramme près. Montrer que dans ces conditions la formule n'est pas connue avec précision.

Quelles sont les formules possibles?

3° On peut trouver la formule du carbure avec précision en procédant de la manière suivante :

On prépare le dérivé de substitution monobromé (soit $C_nH_{2n+1}Br$) du carbure. La combustion complète de $m = 0{,}500$ g de ce composé donne une masse d'anhydride carbonique $m_2 = 1{,}060$ g. Ces deux masses étant toujours déterminées à 0,0005 g près montrer que dans ces conditions on peut connaître avec précision la formule.

On donne C = 12, H = 1, O = 16, Br = 80.

(*M. E. A. E. F.*)

49. Par sublimation on a extrait d'un mélange 2 g d'un corps chimiquement pur contenant les éléments suivants : carbone, hydrogène, oxygène, azote.

On prélève 0,971 g de substance pour en faire l'analyse. On obtient une augmentation de poids de 0,451 g des tubes à ponce sulfurique et de 1,762 g des tubes à potasse.

Dans une deuxième opération destinée au dosage de l'azote on prélève 0,647 g de substance

et l'on obtient un volume de 160 cm³ d'azote. Le gaz est recueilli à 15° sur la cuve à eau, la pression atmosphérique étant de 750 mm de mercure (tension de vapeur d'eau à 15° : 12,7 mm de mercure).

1° Faire un schéma des appareils utilisés. Quelle est la composition centésimale de la substance? Avec quelle précision est-elle déterminée si chaque pesée a été faite à 1 mg près, si les volumes sont mesurés à 1 cm³ près et si l'on néglige les autres causes d'erreur?

2° Quelle formule brute peut-on attribuer au corps étudié?

Le reste de la substance dissous dans l'eau laisse déposer un hydrate pesant 0,417 g. On admettra qu'il contient un nombre entier de molécules d'eau par molécule de substance.

3° Cette expérience permet-elle de préciser la masse moléculaire du corps étudié?

Pour préciser le résultat, on redissout l'hydrate dans 10 cm³ d'eau. On constate que l'abaissement cryométrique est supérieur à 0°,3. (Constante cryométrique de l'eau 1 850.)

4° Quelle est la formule exacte du corps étudié?

(*Dijon. M. E.*)

ANALYSE ORGANIQUE.

50. L'analyse d'un composé contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote a donné les résultats suivants :

a) Dosage du carbone et de l'hydrogène : on a employé 0,4524 g du corps à analyser et l'on a obtenu 0,3318 g d'anhydride carbonique et 0,2714 g d'eau.

b) Dosage de l'azote : on a employé 0,3682 g de matière. L'azote qui y était contenu a été transformé en gaz ammoniac que l'on a fait passer à travers 20 cm³ d'une liqueur titrée normale d'acide sulfurique. Après l'opération, l'acide libre restant dans ces 20 cm³ est le même que celui qui était primitivement contenu dans 7,7 cm³ de la liqueur titrée employée.

Déduire de cette analyse la composition centésimale du corps analysé.

On dissout ensuite 2,75 g de ce corps dans 100 g d'eau et on constate que cette dissolution commence à se congeler à — 0,85°. Quel est le poids moléculaire approché de ce composé et quelle est sa formule? La constante cryométrique de l'eau est égale à 1 850.

On donne

$$\mathbf{H = 1}, \qquad \mathbf{O = 16}, \qquad \mathbf{C = 12}, \qquad \mathbf{N = 14}.$$

(*M. E. Hanol.*)

51. La combustion de 0,660 g d'un composé organique ternaire X ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a donné 1,320 g de CO_2 et 0,540 g d'eau.

Une solution à 1 g de X dans 100 g d'acide acétique commence à se congeler à 16,16 °C. L'acide acétique pur lui-même se congèle à 16,60° et une solution à 1,1 g du corps $C_6H_6O_2$ dans 100 g d'acide acétique commence à se congeler à 16,21 °C.

On demande :

1° la composition centésimale élémentaire de X;

2° son poids moléculaire;

3° sa formule.

(*S. E. Aix-Marseille.*)

52. Dans un eudiomètre, on introduit 20 cm³ d'un gaz hydrocarburé et 180 cm³ d'oxygène. Après combustion et refroidissement, le volume est réduit à 140 cm³. En présence d'une solution de potasse, le volume est ramené à 80 cm³.

Déterminer, d'après ces données, la formule du gaz, et dire à quelle série d'hydrocarbure il appartient.

(*Baccalauréat libanais.*)

53. L'analyse organique élémentaire d'une substance renfermant du carbone C, de l'hydrogène H et de l'oxygène O, conduit aux résultats suivants : 0,250 g donne, après combustion, 0,580 g d'anhydride carbonique et 0,200 g d'eau.

D'autre part, la cryoscopie dans le benzène, pour une concentration de 1/50, fournit un abaissement du point de congélation de 0,87 °C.

La constante cryoscopique du benzène est 5 000.

Quelle est : 1° la composition centésimale du produit examiné;

2° la formule brute de ce produit?

Poids atomiques : C = 12; H = 1; O = 16.

(*S. E. Montpellier.*)

54. Une substance organique non électrolysable est composée de C, H, O. On prend 0,2912 g de cette substance et on fait l'analyse élémentaire en la chauffant avec CuO. L'augmentation de poids des tubes à H_2SO_4 indique 0,2016 g. L'augmentation de poids des tubes à KOH fournit 0,4224 g.

On dissout ensuite 4 g de cette substance dans 100 g d'eau et on constate que le point de congélation s'abaisse de 0,396°. Déduire de ces données :

1° la composition centésimale de la substance;

2° sa formule moléculaire, sachant que pour l'eau l'abaissement moléculaire est égal à 18,5.

On prendra C = 12, H = 1, O = 16.

55. Par combustion de 0,356 g d'un composé organique on a obtenu une augmentation de poids de 0,200 g pour les tubes à ponce sulfurique et une augmentation de poids de 0,990 g pour les tubes à potasse.

D'autre part la combustion de 0,237 g de ce même composé a donné 37,6 cm³ d'azote, mesurés à 18° sur la cuve à eau, la pression extérieure étant de 750 mm de mercure.

Enfin 0,400 g toujours du même composé occupent à l'état de vapeur un volume de 124 cm³ dans les mêmes conditions que ci-dessus pour l'azote.

On demande :

1° la composition élémentaire centésimale du corps;

2° sa densité de vapeur;

3° sa formule.

La pression de vapeur saturante de l'eau à 18° est de 15,3 mm de mercure.

(*M. E. Alger.*)

56. On soumet à l'analyse 0,5046 g d'une substance organique ne renfermant que du carbone de l'oxygène et de l'hydrogène : on obtient 0,3692 g d'eau et 0,894 g de gaz carbonique. La densité de vapeur (par rapport à l'air) est 2,56.

1° Trouver la composition centésimale de la substance.

2° Écrire sa formule moléculaire.

3° Indiquer quelques corps correspondant à cette formule moléculaire et donner leurs formules développées.

H = 1, O = 16, C = 12.

(*M. E. La Réunion.*)

57. On a chauffé dans un tube, en prenant les précautions habituelles de l'analyse organique, 2 g d'une matière organique azotée avec de la chaux sodée. On a envoyé les gaz dans 100 cm³ d'une dissolution d'acide chlorhydrique à 1 molécule par litre. La réaction étant terminée, on a coloré l'acide chlorhydrique avec de l'hélianthine et on y a versé une solution de soude à 1 molécule (NaOH) par litre jusqu'à virage de l'hélianthine. Il a fallu verser pour cela 33,3 cm³ de solution de soude. Calculer le poids d'azote contenu dans la substance étudiée.

D'autre part, 2 g de cette même substance, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 1,466 g d'anhydride carbonique et 1,2 g d'eau.

Trouver la formule brute de la substance sachant qu'elle ne renferme que de l'azote, du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Enfin, sachant que 1 g de cette substance dissous dans 100 g d'eau a donné un abaissement de température de congélation de 0,31°, calculer son poids moléculaire. On sait que la constante cryoscopique de l'eau est 1850.

Poids atomiques : Az = 14, C = 12, O = 16, H = 1.

(*Grenoble.*)

CARBURES D'HYDROGÈNE ET MÉLANGES DE CARBURES.

58. Un mélange de méthane et d'acétylène occupe un volume de 60 cm³.

1° On prélève 20 cm³, qui, en brûlant, donnent 28 cm³ d'un gaz absorbable par la potasse. Déduire la composition du mélange en volume et en poids.

2° On hydrogène les 40 cm³ restants en les mélangeant à 40 cm³ d'hydrogène et en faisant passer le tout sur un catalyseur, par exemple du nickel réduit.

Quelle sera la nature des gaz après la réaction? Quelle sera la composition du mélange?

(*M. E. Alger.*)

59. 1° On chauffe jusqu'à décomposition complète 50 kg de carbonate de calcium. Calculer le poids du gaz dégagé et le volume qu'occupe ce gaz, supposé parfait, à 0° sous la pression atmosphérique normale.

2° Le résidu solide est chauffé avec un excès de charbon au four électrique et le produit solide obtenu est traité par l'eau. Quel est le poids d'oxygène nécessaire pour obtenir la combustion complète du gaz dégagé?

On supposera les réactions complètes et les rendements théoriques.

On donne : C = 12, Ca = 40. (*M. E. Rennes.*)

60. On introduit dans un eudiomètre 40 cm³ d'un mélange de méthane, éthylène, hydrogène, puis 130 cm³ d'oxygène. Après passage de l'étincelle et refroidissement, le volume de gaz restant est 94 cm³, dont 56 cm³ sont absorbables par la potasse et le reste par le phosphore.

1° Écrire les équations de combustion;

2° Trouver la composition du mélange initial.

61. La composition centésimale d'un carbure d'hydrogène saturé, liquide dans les conditions normales, est la suivante : C, 84,21; H, 15,79.

1° Déterminer la formule brute de ce carbure.

2° Déterminer sa masse moléculaire, sachant que sa densité de vapeur est approximativement 3,9.

3° Quel est ce carbure? Écrire sa formule développée, sachant qu'il s'agit d'un carbure à forme linéaire.

4° On vaporise ce carbure. Quel en est le pourcentage en volume dans un mélange de ce carbure et d'air ayant le pouvoir explosif maximum?

5° Quel volume de gaz carbonique et quel poids d'eau a-t-on obtenus lorsqu'on a fait exploser 100 l du mélange précédent?

C = 12, H = 1. Volume moléculaire = 22,4 l (conditions normales). Pour cent en volumes d'oxygène dans l'air = 20 %. (*S. E. Lille.*)

62. 12 cm³ d'un mélange d'acétylène, d'éthylène et de méthane sont additionnés, dans un eudiomètre, de 34 cm³ d'oxygène.

Après l'explosion, l'oxygène se trouvant en excès, le volume restant est de 23 cm³. 18 cm³ de ce volume restant sont absorbés par une solution concentrée de potasse.

1° Quel est le gaz qui est absorbé par la potasse?

2° Écrire les équations de combustion de l'acétylène, de l'éthylène et du méthane.

3° Déduire de ces équations de combustion la composition, exprimée en centimètres cubes, du mélange gazeux soumis à l'analyse eudiométrique.

Les volumes sont mesurés sous la pression atmosphérique à la même température.

(*S. E. Montpellier.*)

63. L'essence utilisée dans un moteur à explosion est un carbure d'hydrogène saturé dont la densité de vapeur par rapport à l'air est 3,5.

1° Trouver sa formule et sa masse moléculaire exacte. C = 12, H = 1.

2° C'est un liquide de densité 0,72 par rapport à l'eau. Son pouvoir calorifique est de 1 100 grandes calories par molécule-gramme. Le moteur consomme 13 litres par heure avec un rendement effectif de 2/10; calculer en chevaux-vapeur la puissance de ce moteur. J = 426 kgm.

3° En supposant que les gaz brûlés dans le cylindre sont portés à la température de 1 670 °C et évacués à 500° C, quelle serait, d'après le théorème de Carnot, la puissance maximum atteinte par le moteur?

4° On dessèche complètement le mélange gazeux évacué par le cylindre. Le gaz desséché est composé de gaz carbonique, d'azote et d'un excès d'oxygène évalué à 5 %. Quelle est la composition centésimale de ce mélange? On admettra que l'air renferme en volume 20 % d'oxygène pour 80 % d'azote.

(*M. E. Hué.*)

64. On introduit dans un eudiomètre 10 cm³ d'un carbure d'hydrogène gazeux saturé A, 10 cm³ d'un hydrocarbure gazeux B et 120 cm³ d'oxygène. Après passage de l'étincelle et refroidissement, le volume gazeux résiduel est 85 cm³ dont 70 cm³ sont absorbables par la potasse et 15 cm³ par l'acide pyrogallique en présence de potasse.

D'autre part, 10 cm³ de B, traités par 20 cm³ d'hydrogène en présence de nickel pulvérulent, donnent 10 cm³ d'un hydrocarbure nouveau C, dont le dérivé monoiodé par substitution, traité par l'iodure de méthyle et le sodium, fournit le corps A.

On demande :

1° les formules brutes de A et B.

2° la formule développée de A. Comment pourrait-on passer à son homologue immédiatement supérieur? Quelle pourrait être la formule développée de cet homologue?

3° la formule développée de B;

4° le nom de C;

5° quel volume de chlore il faudrait employer pour détruire 50 cm³ de C.

65. On dispose de 100 kg de carbure de calcium contenant 96 % de produit pur.

1° Quel volume d'acétylène peut-on obtenir? Quelle est la densité de ce gaz?

2° Si ce carbure est utilisé pour alimenter un moteur à explosion de rendement 0,25, de quelle quantité d'énergie pourra-t-on disposer? (On rappelle que la combustion complète d'une molécule-gramme d'acétylène dégage 315 kilocalories.) Évaluer cette énergie en kilojoules et kilowatts-heures.

3° L'acétylène peut être utilisé pour obtenir, par synthèse, de l'acide acétique par un procédé dont on indiquera l'essentiel. En admettant que les réactions soient totales, quel sera le poids de l'acide formé? C = 12, O = 16, Ca = 40, H = 1. (*S. E. Lyon.*)

66. Un moteur à explosion utilise comme combustible un mélange de méthane, d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

1° On introduit dans un eudiomètre 50 cm³ de ce mélange et 70 cm³ d'oxygène. Après passage de l'étincelle et refroidissement, on obtient un volume de 45 cm³ dont 37,5 sont absorbables par la potasse et le reste par le pyrogallate de potasse. Quelle est, en volume, la composition centésimale du mélange utilisé?

2° La combustion d'une molécule-gramme de méthane dégage 210 kilocalories, celle d'une molécule-gramme d'hydrogène 70 kilocalories et celle d'une molécule-gramme d'oxyde de carbone 68 kilocalories. Le moteur est à quatre temps et comporte quatre cylindres; la section intérieure de chaque cylindre est de 50 cm² et la course de chaque piston est de 10 cm; la température d'admission des gaz est de 25° et l'arbre tourne à la vitesse de 1 500 tours à la minute. Sachant que l'on retrouve sur l'arbre le dixième de l'énergie provenant de la combustion du mélange gazeux, calculer en kilowatts la puissance du moteur.

3° Le moteur précédent entraîne, à la même vitesse, un alternateur bipolaire qui sous 1 000 volts efficaces alimente trois dérivations comprenant respectivement une résistance R, une self L et un condensateur C. Sachant que le rendement de l'alternateur est 0,9, calculer la valeur de la résistance R. Sachant que les valeurs de la self L et de la capacité C sont respectivement 1 henry et 10 microfarads, calculer le déphasage de l'intensité totale fournie par l'alternateur sur la tension à ses bornes. (*M. E. Montpellier.*)

67. Dans un eudiomètre on introduit 0,125 g d'un carbure d'hydrogène gazeux, qui occupe un volume de 50 cm³, puis 350 cm³ d'oxygène.

Après étincelle et refroidissement, le résidu gazeux occupe 225 cm³. On introduit alors une solution de potasse qui absorbe 200 cm³, puis une solution d'acide pyrogallique qui, en présence de la potasse déjà introduite en excès absorbe les 25 cm³ restants.

On demande :

1° la composition centésimale du carbure;

2° sa formule brute;

3° sa formule développée (il ne donne pas de produits d'addition);

4° les formules des dérivés de substitution dichlorés, les deux chlorurations portant sur deux atomes de carbone différents.

Tous les volumes gazeux sont donnés dans les conditions normales; masse du litre d'air, dans les mêmes conditions : 1,3 g.

68. La méthode eudiométrique appliquée à l'analyse d'un carbure d'hydrogène gazeux donne les résultats suivants :

Volume de carbure introduit dans l'eudiomètre	5 cm³
Volume d'oxygène ajouté	50 cm³
Volume résiduel après explosion et refroidissement	40 cm³
Volume résiduel après introduction d'un excès de soude	25 cm³

tous ces volumes étant mesurés à la même pression et à la même température pour laquelle la tension maximum de la vapeur d'eau peut être considérée comme pratiquement nulle.

On demande la formule et le nom de ce carbure. (*M. E. Alger. Extrait.*)

69. On attaque par l'eau un mélange de carbures de calcium et d'aluminium.

1° Quels sont les gaz obtenus? Après les avoir desséchés, on les fait barboter dans du brome froid (Br), qui absorbe complètement l'un d'eux en donnant un produit d'addition complètement saturé (le brome a des propriétés analogues à celles du chlore). L'augmentation de masse du brome est 5,2 g. Quelle masse de brome a-t-il fallu employer?

2° Le gaz non absorbé est recueilli; son volume à 15 °C sous la pression de 74 cm de mercure est 19,42 litres. Quelle était la composition du mélange initial et celle du mélange de carbures? On supposera toutes les réactions complètes.

3° Calculer la densité par rapport à l'air du mélange gazeux étudié.

4° On peut préparer le gaz non absorbé par le brome, à partir de l'acétate de sodium. Indiquer comment et quelle masse d'acétate de sodium il faut prendre pour en obtenir la même quantité que précédemment, en supposant le rendement de la réaction de 80 %.

H = 1, O = 16, C = 12, Ca = 40, Al = 27, Na = 23, Br = 80.

70. Un mélange de deux carbures d'hydrogène gazeux, mélange de composition constante, barbotte très lentement à travers 10 g de brome liquide, refroidi par un bain d'eau glacée.

a) On constate qu'après un certain temps la teinte foncée du brome s'éclaircit peu à peu. La décoloration totale, qui correspond à l'entrée en réaction de tout l'halogène, est observée après passage de 3,65 l de gaz. Le barbotteur s'est, au cours de cette expérience, alourdi de 1,750 g.

Bien qu'on puisse admettre que la réaction qui s'y passe soit une réaction totale, tous les gaz ne sont cependant pas retenus par le barbotteur à brome. Ceux qui en sortent, dirigés vers une cuve à mercure, sont recueillis sous une cloche.

b) Du gaz contenu dans la cloche, on remplit un ballon vidé d'air, d'un litre de capacité. La masse du ballon s'accroît, ce faisant, de 1,34 g.

c) 0,187 g du liquide décoloré obtenu en *a* sont chauffés au rouge, en présence d'un excès de chaux pure, jusqu'à décomposition totale. Tout l'halogène combiné passe alors à l'état de bromure de calcium, qu'on dissout intégralement dans l'eau distillée, et qu'on traite par un excès d'une solution de nitrate d'argent. Un précipité apparaît, qu'on filtre, lave, sèche et pèse. Sa masse est 0,375 g.

On demande d'après les résultats précédents :

1° Pourquoi le brome se décolore, et quel est le gaz, contenu dans le mélange initial, qui provoque cette décoloration;

2° quel est le gaz contenu dans la cloche, à la fin de l'expérience, et quel est son volume;

3° de calculer la densité du mélange gazeux, avant son barbottage dans le brome;

4° si les résultats des opérations *a* et *c* sont concordants.

NOTA. — *a*) On rappelle que le brome réagit comme le chlore sur la plupart des combinaisons organiques et minérales.

b) On considérera que, dans les conditions de l'expérience, les carbures saturés ne réagissent pas sur le brome.

c) Les volumes gazeux seront tous supposés mesurés dans les conditions normales.

d) On donne

Br = 80; **Ag** = 108; **C** = 12; **H** = 1; **Ca** = 40; **O** = 16; **N** = 14.

Poids du litre d'air à 0° sous 760 mm : 1,293 g.

ALCOOLS — ALDÉHYDES

71. On dispose de $\frac{1}{10}$ molécule-gramme d'alcool éthylique.

1° Comment peut-on réaliser la transformation de cet alcool en aldéhyde acétique? Quels sont les produits susceptibles de prendre également naissance? Quel est le poids maximum d'aldéhyde acétique que l'on peut espérer recueillir?

2° Comment peut-on transformer cet alcool en acide acétique, En admettant que cette transformation soit complète, quel volume de soude à 40 g par litre sera nécessaire pour neutraliser l'acide obtenu?

3° Comment peut-on préparer de l'acétone à partir de ce même acide? Quel poids maximum d'acétone est-il possible d'obtenir?

4° Quel est le volume minimum d'air, pris dans les conditions normales de température et de pression, nécessaire pour brûler complètement ce dernier poids d'acétone?

On donne C = 12 H = 1 Na = 23 0 = 16.

Composition de l'air en volume : $\frac{1}{5}$ d'oxygène. (*S. E. Aix-Marseille.*)

72. Par combustion de 2,692 g d'un composé organique ne comportant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on a obtenu :

a) une augmentation du poids des tubes à ponce sulfurique de 1,611 g;

b) une augmentation du poids des tubes à potasse de 3,956 g.

En dissolvant 5 g de cette substance dans 100 g d'eau, on a observé un abaissement du point de congélation commençante de 0,50°. Constante cryométrique de l'eau : 1 850.

1° Quelle est la composition centésimale du composé?

2° Quelle est sa formule brute et sa masse moléculaire exacte?

3° Quelle est sa formule développée, sachant qu'une molécule gramme du corps à cinq fonctions réagit avec un monoacide et qu'il réduit la liqueur de Fehling? Comment pourrait-on le transformer en alcool éthylique?

(*S. E. Clermont.*)

73. Une substance organique formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène est analysée par la méthode classique basée sur la combustion d'un poids déterminé de la substance sous l'action de l'oxyde de cuivre. L'opération effectuée avec 0,576 g de la substance fournit 1,312 g de gaz carbonique et 0,535 g d'eau.

D'autre part, la température de congélation d'une solution contenant 3,5 g de la substance par litre d'eau est — 0,11°.

1° Déterminer la formule brute de la substance.

2° Existe-t-il plusieurs composés répondant à cette formule? S'il en est ainsi, connaissez-vous des moyens de caractériser le corps analysé?

C = 12, H = 1, O = 16. Constante cryoscopique de l'eau : 1 850.

(*M. E. Lyon.*)

74. Un alcool primaire saturé a pour densité de vapeur 1,62. Trouver la formule et donner le nom de cet alcool.

2° 69 g de cet alcool sont chauffés dans un vase en présence d'un fil de platine; on y fait barboter de l'air et l'on s'arrange pour que les vapeurs produites soient condensées et ajoutées sans pertes au liquide primitif. L'oxydation est partielle et donne deux produits différents. On l'arrête au bout d'un certain temps et l'on constate que :

a) $\frac{1}{10}$ du liquide obtenu donne avec la liqueur de Fehling un précipité qui pèse 12,87 g;

b) Un autre prélèvement de $\frac{1}{10}$ est neutralisé par 30 cm³ d'une solution de soude contenant 1 molécule-gramme par litre. Faire le schéma de l'expérience.

Indiquer les réactions qui se produisent et faire le bilan quantitatif de ces opérations.

3° A un autre prélèvement de $\frac{1}{10}$, on ajoute 2,4 g de soude caustique pure; quelle est la masse du résidu que l'on obtient après calcination? Écrire les réactions produites.

Masses atomiques à adopter :

C = 12, **H** = 1, **O** = 16,
Cu = 63,5, **Na** = 23,

(*M. E. Métropole* 1953.)

75. L'analyse qualitative d'un corps organique a montré qu'il était composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Les résultats des opérations d'analyse quantitative effectuées sur 0,5 g de matière ont été les suivants :

Augmentation de masse des tubes à ponce sulfurique : 0,608 g.

Augmentation de masse des tubes à potasse : 1,189 g.

D'autre part, la densité de vapeur de la substance a été trouvée égale à 2,556.

1° Quelle est la composition centésimale du corps analysé?

2° Quelle est sa formule brute?

3° Quelles sont les formules développées possibles correspondant à cette formule brute?

4° Déterminer le corps, sachant qu'il se combine aux acides en formant des éthers-sels et qu'une masse de 0,5 g donne, par oxydation ménagée complète, une solution acide nécessitant pour sa neutralisation 0,757 g de potasse pure.

On prendra comme masses atomiques

O = 16, **H** = 1, **C** = 12, **K** = 39.

(*M. E. Rennes.*)

ACIDES — ESTERS — CORPS GRAS.

76. Une substance organique A contient 52,17 % de carbone, 13,05 % d'hydrogène et 34,78 % d'oxygène.

Des déterminations cryoscopiques montrent qu'un même abaissement est obtenu avec 1,15 g de A et 1,45 g d'acétone CH_3COCH_3 (même poids de solvant). Sachant que A est un alcool indiquer :

1° Sa formule brute.

2° Son poids moléculaire, sa formule développée, son nom.

3° Sachant qu'une molécule d'alcool conduit par estérification à 2/3 de molécule d'ester, quelle quantité d'acide acétique faut-il employer pour obtenir 8 g d'ester? Écrire la réaction et donner le nom de l'ester formé.

C = 12 **H** = 1 **O** = 16. (*S. E. La Réunion.*)

77. On oxyde complètement à l'état d'acide acétique 5 g de vapeurs d'alcool éthylique.
1° Quel poids d'acide obtient-on?
2° Si l'on traite cet acide par la soude en excès, quel volume de méthane pourra-t-on préparer avec le composé obtenu par cette neutralisation?
3° Quel est le poids de carbure d'aluminium qui permettrait de préparer la même quantité de méthane?
On admettra que toutes les réactions sont totales, et que les volumes gazeux sont mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

H = 1 **O = 16** **C = 12** **Al = 27.** (*S. E. Rome.*)

78. L'analyse organique d'une substance renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a donné les résultats suivants : 0,2 g donne après combustion 0,293 g de gaz carbonique et 0,120 g d'eau. La densité de vapeur du corps est 2,07.
1° Quelle est la masse moléculaire du corps?
2° Donner sa composition centésimale et sa formule brute.
3° Quelles sont les formules développées pouvant convenir à ce corps? Montrer que ce peut être un acide. Le nommer. (*S. E. Lille.*)

79. L'analyse élémentaire quantitative d'une substance organique composée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, a donné les résultats suivants :
poids de substance étudiée : 0,240 g;
augmentation de poids des tubes à potasse : 0,352 g;
augmentation de poids des tubes à ponce sulfurique : 0,144 g.
1. En déduire une formule brute de la substance.
2. Sachant que la densité de vapeur de cette substance est égale à 2,07, déterminer la formule du corps étudié.
3. 12 g de ce corps sont dissous dans l'eau. Le volume de la solution obtenue est 1 litre.
a) Sachant que ce corps est un monoacide, donner sa formule développée.
b) 10 cm³ de la solution précédente additionnée de quelques gouttes de phénolphtaléine sont traités par une solution décinormale de soude caustique. Quel volume de solution de soude devra-t-on verser pour obtenir le virage de l'indicateur coloré?
c) On évapore à sec le résultat de cette opération. Quelle est la nature du résidu solide obtenu? Par quel corps faudrait-il le traiter et dans quelles conditions pour obtenir un carbure d'hydrogène gazeux que vous connaissez?

C = 12 **O = 16** **H = 1** **Na = 23** (*S. E. Alger.*)

80. Un mélange de 2 alcools primaires, homologues de l'alcool éthylique, pèse 102,5 kg.
1° Écrire la formule générale de ces corps.
2° On oxyde complètement le mélange et on obtient 2 acides. Écrire la formule générale de ces acides.
3° La neutralisation complète de ces 2 acides exige deux litres d'une solution normale de soude; avec ces éléments dire:
a) Quel serait le volume d'anhydride carbonique qui se dégagerait de la combustion complète du mélange primitif d'alcool;
b) La masse d'eau formée dans cette combustion;
c) La masse d'acides résultant de l'oxydation ménagée des alcools. (*M. T. Lille.*)

81. 1° D'une substance organique neutre, E, ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on a extrait un corps pur, X, également neutre, dont l'analyse a donné :
teneur en carbone, 72 %; teneur en hydrogène, 6,6 %; et dont la densité de vapeur mesurée est 5,3.
Quelle est la formule brute de ce composé?
2° 1 g de X a été traité à l'ébullition par 20 cm³ d'une solution de soude à 0,5 mole par litre. L'opération terminée, on constate que, pour neutraliser la soude restant libre, il faut 6,6 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 mole par litre. On trouve alors en solution dans l'eau, après dosage, du chlorure et de l'acétate de sodium.
Montrer qu'il résulte de là que le produit étudié peut être un ester et que cette expérience confirme le poids moléculaire trouvé en A. Donner la formule brute de l'alcool ainsi estérifié et la formule semi-développée du composé X.
3° On se propose alors de doser le constituant X dans la substance E.
Pour cela, on traite 1 g de E par 20 cm³ de la solution de soude précédente, comme on l'a fait pour X, et l'on constate que cette fois il faut, l'opération terminée, 11,4 cm³ de la solution d'acide chlorhydrique pour revenir à la neutralité.
En déduire la teneur de la substance E en X.

82. On analyse 0,770 g d'une substance organique A formée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène. Le poids du tube à acide sulfurique a augmenté de 0,630 g, celui des tubes à potasse a augmenté de 1,540 g.

1° Quelle est la composition centésimale de la substance?

2° Quelle est sa formule moléculaire, sachant qu'une solution contenant 1,65 g de la substance pour 100 g d'eau se congèle à — 0,69° et que si l'on dissout $\frac{1}{50}$ de molécule-gramme d'un corps B dans 100 g d'eau, l'abaissement du point de congélation est de 0,37°?

3° Quelles sont les formules développées correspondant à cette formule brute?

4° Quelle est, parmi les formules trouvées, celle qui convient au corps A, sachant que son oxydation donne directement un acide? On écrira la réaction d'oxydation. Quelle masse du corps A faut-il pour obtenir par oxydation de ce corps 1 kg d'acide? Quel est cet acide?

(*M. E. Espagne.*)

83. 1° L'analyse élémentaire qualitative d'une substance organique a montré qu'elle ne contient que C, H et O. La combustion de 1,320 g de cette substance donne 1,080 g d'eau et 2,640 g de CO_2. Quelle est sa formule brute?

2° Une solution de 2 g de la substance dans 100 g d'acide acétique se congèle à 15,62 degrés-centigrades alors que l'acide acétique pur se congèle à 16,50 degrés-centigrades. — Quel est le poids moléculaire de la substance, sachant qu'une solution à 2,2 g d'un corps de formule : $C_6H_6O_2$ dans 100 g d'acide acétique se congèle à 15,76 degrés-centigrades?

3° Si la substance est un acide organique, quelles formules développées proposez-vous?

(*S. E. Alger.*)

84. 1° Un éther-sel a été préparé en faisant réagir de l'alcool éthylique sur un acide organique A. L'analyse élémentaire de 0,660 g de cet éther-sel donne 1,32 g d'anhydride carbonique et 0,54 g d'eau. La densité de vapeur de cet éther-sel (par rapport à l'air) étant égale à 3, trouver la formule moléculaire, sa formule développée, ainsi que celles de l'acide A.

2° Quelle est la formule moléculaire générale (de forme $C_xH_yO_z$) d'un éther-sel obtenu par l'action d'un acide organique, homologue de l'acide acétique, sur un alcool primaire, homologue de l'alcool éthylique?

3° L'un de ces éthers-sels a une densité de vapeur par rapport à l'air égale à 4,01 et il réagit sur la soude en donnant un sel dont la masse est les 24/29 de la sienne. Trouver les formules développées de cet éther-sel ainsi que de l'acide organique et de l'alcool primaire qui lui correspondent. **C** = 12, **H** = 1, **O** = 16, **Na** = 23.

N. B. — Pour utiliser la relation qui fait intervenir la densité de vapeur, on devra se servir de la donnée suivante : densité de l'oxygène par rapport à l'air = 1,105.

(*M. E. Lille.*)

85. L'analyse élémentaire d'un corps organique A a montré que 11 g de ce corps renferment 1 g d'hydrogène, 4 g d'oxygène et 6 g de carbone, l'incertitude sur chacun de ces nombres étant inférieure à 1 %.

Le corps A est liquide, volatil. Sa densité de vapeur par rapport à l'air est voisine de 3,1.

Quelle est la masse moléculaire du corps A? Quel volume d'air (évalué à 0° et 1 atmosphère) faut-il employer pour brûler complètement une molécule-gramme de ce corps?

44 g du corps A mis en contact pendant un temps suffisant avec une solution chaude de potasse fournissent 23 g d'alcool éthylique et un sel de potassium. Quel est le corps A? Écrire sa formule développée. (*M. E. Strasbourg.*)

86. Un échantillon de masse M d'un ester résultant de l'union de l'alcool éthylique, avec un monoacide organique saturé, ne renfermant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, est chauffé jusqu'à réaction complète avec 100 cm³ d'une solution de potasse caustique.

Il faut 15 cm³ de solution d'acide sulfurique à 49 g par litre pour saturer 20 cm³ de la solution potassique utilisée.

Après réaction, on ajoute de la phtaléine du phénol. La solution devient rouge. On doit verser 25 cm³ de la liqueur sulfurique pour saturer l'excès de potasse, ce qui amène la décoloration du liquide.

1° Quelle est la fraction de molécule-gramme d'ester contenue dans l'échantillon de masse M?

2° Sachant que M est égal à 5,8 g, écrire la formule brute de l'ester.

3° Quelles formules développées peut-on attribuer à l'acide organique saturé?

On rappelle que $H_2SO_4 = 98$. (*M. T. Alger.*)

87. Un acide organique a pour composition centésimale : carbone 32, hydrogène 4, oxygène 64. On dissout 4,5 g de cet acide dans 100 g d'eau distillée et l'on fait l'essai cryoscopique de la solution. L'abaissement du point de congélation correspondant est de 0,555°.

1° Déterminer la formule moléculaire de l'acide;

2° Sachant qu'il est bibasique et possède deux fois la fonction alcool, construire sa formule développée;

3° Indiquer les formules des deux sels de potassium de cet acide et calculer leurs poids moléculaires respectifs.

On donne :

La constante de l'abaissement moléculaire dans l'eau : A = 18,5.

(*M. E. Aix-Marseille.*)

88. Une solution d'alcool éthylique possède un titre alcoométrique de 11,6° à 15° de température.

1° Quelle est la masse d'alcool contenue dans 1 l de solution à 15°? La densité de l'alcool éthylique à 15° est 0,79433. Adopter comme masse de l'alcool le nombre entier de grammes le plus voisin du résultat numérique trouvé et se servir de ce nombre entier pour la solution de a seconde question et, par suite, des questions suivantes.

2° Deux litres, mesurés à 15°, de la solution alcoolique considérée, sont soumis à la fermentation acétique; quelle sera la masse d'acide acétique produit, la fermentation étant supposée totale?

3° Quel nombre de centimètres cubes de soude normale, c'est-à-dire contenant 40 g de soude NaH) par litre, faudrait-il pour neutraliser 10 cm³ de la solution d'acide acétique engendrée?

4° Le premier litre de solution acétique est neutralisé par la chaux supposée pure, le second litre est neutralisé par la soude; quelles seront, par évaporation, les masses d'acétate de calcium et d'acétate de sodium anhydres que l'on obtiendra?

5° L'acétate de sodium engendré est décomposé dans une cornue par la chaleur au contact de la chaux sodée. Quel gaz obtiendra-t-on? En admettant que la décomposition soit totale, quel sera le volume de gaz obtenu, mesuré à 0° et sous une pression de 760 mm de mercure?

C = 12, Ca = 40, Na = 23. (*M. E. Montpellier, extrait.*)

89. 1° Un alcool primaire saturé a pour densité de vapeur par rapport à l'air 1,58. Quel est cet alcool?

2° On chauffe 40 cm³ de cet alcool pur, de densité 0,8, avec une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique pour obtenir de l'aldéhyde. Quel est le poids minimum de bichromate nécessaire à l'opération, sachant que ce corps se décompose suivant le schéma :

$$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 + K_2O + 3\,O \text{ actif.}$$

3° En réalité, la réaction est plus compliquée, car l'aldéhyde peut également s'oxyder. Pour déterminer le bilan de l'opération, les vapeurs résultant du traitement des 40 cm³ d'alcool sont condensées dans un réfrigérant descendant, et on ajoute de l'eau à ce mélange liquide, de façon à obtenir 100 cm³ de solution A :

a) 10 cm³ de A chauffés avec un excès de liqueur de Fehling donnent un précipité qui pèse 5,72 g;

b) 10 cm³ de A exigent pour leur neutralisation 15 cm³ d'une solution normale de soude.

c) En déduire les pourcentages d'alcool transformé en aldéhyde et en acide ainsi que le pourcentage d'alcool qui n'a pas réagi.

4° 10 cm³ de A sont ensuite traités par 1,2 g de soude pure et on calcine le produit obtenu Quelle sera la masse du résidu après calcination?

On prendra pour masses atomiques :

O = 16, H = 1, C = 12, Na = 23, K = 39, Cr = 52, Cu = 63,5.

(*M. T. Rennes.*)

90. Un produit naturel neutre, X, contient, à côté de constituants inertes aux réactions qui suivent, un alcool C_6H_9OH en partie à l'état libre, en partie estérifié à l'état d'acétate.

On se propose de déterminer la teneur en ester et la teneur en alcool libre de X. Pour cela on a fait les opérations suivantes :

1° 1 g de X a été traité à chaud par 20 cm³ d'une solution de soude à 0,5 mole par litre. La réaction achevée, on constate qu'il faut exactement 12 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 mole par litre pour neutraliser la soude en excès.

On demande quelle est en grammes la quantité d'ester présente dans 100 g de X.

2° 1 g de X est séparément additionné de 1,02 g d'anhydre acétique; dans des conditions convenables l'alcool libre est ainsi estérifié. L'opération terminée on ajoute, à froid, de l'eau qui transforme l'anhydride libre en acide. On constate alors qu'il faut 36 cm³ de soude à 0,5 mole par litre pour neutraliser le milieu. Quelle est la teneur % de X en alcool libre?

(*M. E. Madagascar.*)

91. 1° 10 cm³ d'une solution d'acide sulfurique (A) sont traités par un excès d'une solution de chlorure de baryum. Le précipité est filtré, lavé et séché. Il pèse 1,107 g.

Quel est le titre de la solution d'acide sulfurique (poids de H_2SO_4 dans 1 000 cm³ de solution)?

2° Avec la liqueur titrée précédente, on dose volumétriquement une solution de potasse dans l'alcool (B). On trouve que, pour neutraliser 10 cm³ de cette solution, il faut 11,8 cm³ de la solution sulfurique A.

Quel est le titre de la solution de potasse?

3° Calculer le volume d'alcool (x cm³) qu'il faut ajouter à 1 000 cm³ de la solution de potasse B pour obtenir une solution de potasse normale.

4° On utilise la liqueur titrée normale de potasse ainsi préparée pour doser, par saponification, le pourcentage d'acétate d'éthyle pur contenu dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'alcool.

Pour cela, on pèse 2 g de ce mélange dans un petit ballon; on ajoute 40 cm³ de solution alcoolique normale de potasse; on bouche le ballon avec un bouchon traversé par un long tube servant de réfrigérant ascendant et l'on chauffe une heure au bain-marie. On laisse ensuite refroidir, on enlève le bouchon, on dilue avec environ 50 cm³ d'eau et l'on ajoute quelques gouttes de phtaléine. On dose ensuite volumétriquement la potasse qui n'a pas réagi, par la solution d'acide sulfurique A.

Cette solution, placée dans une burette graduée, est versée goutte à goutte dans le ballon. Le virage se produit lorsqu'on a ainsi ajouté 20,5 cm³. Écrire la réaction de la saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse et calculer le pourcentage de cet éther-sel contenu dans le mélange analysé.

H = 1; **O** = 16; **S** = 32; **C** = 12; **K** = 39; **Ba** = 137; **Cl** = 35,5.

(*M. E. Bordeaux.*)

FONCTIONS AZOTÉES.

92. On soumet à l'analyse 0,45 g d'un composé organique azoté et l'on trouve les résultats suivants : H_2O : 0,63 g; CO_2 : 0,88 g; NH_3 : 0,17 g.

1° Quelle est la composition centésimale de ce composé? Trouver la formule possible de ce composé.

2° 1 litre de ce composé considéré à l'état gazeux pèse environ 2 g dans les conditions normales de température et de pression. Quelle est sa masse moléculaire? En déduire la formule brute. Vérifier qu'elle correspond bien à l'analyse.

3° Quelles sont les formules développées que l'on peut attribuer à ce composé, dans l'hypothèse de l'azote trivalent?

Quelle est, en définitive, la formule développée à adopter, sachant que le corps a les propriétés d'une amine primaire?

H = 1; **N** = 14; **C** = 12.

(*S. E. Clermont.*)

93. Pour trouver la composition d'un mélange gazeux de gaz ammoniac et de monométhylamine, on en met 10 cm³ dans un eudiomètre, avec 12 cm³ d'oxygène. Après passage d'une étincelle et retour à la température initiale supposée 0° et à la pression initiale supposée normale, on trouve que l'introduction d'une pastille de potasse dans l'eudiomètre produit une diminution de volume de 2 cm³ et que le gaz restant subit une diminution de volume de 1,5 cm³ en présence d'un morceau de phosphore, après quoi il ne reste plus que 5 cm³ d'azote. Trouver la composition du mélange soumis à l'expérience. Les données sont-elles toutes nécessaires?

(*M. E. Aix-Marseille.*)

94. On étudie le rendement de la transformation de l'acide acétique en acétamide.

La solution d'acide acétique technique dont on dispose est telle qu'il faut 70 cm³ de soude normale pour en neutraliser 5 cm³. On neutralise 1 litre de cette solution d'acide acétique technique par l'ammoniac. On fait cristalliser l'acétate d'ammonium obtenu, puis on la transforme en acétamide. Écrire les réactions, indiquer les conditions expérimentales et faire le schéma de l'appareil utilisé. Calculer la masse d'acétamide qui, théoriquement, aurait dû se former.

En fait, on a recueilli 700 g d'un produit dont on va déterminer la teneur en acétamide pur. Pour ce dosage, on traite dans un ballon 10 g de produit par un excès de soude, le gaz qui se dégage est envoyé dans 180 cm³ d'acide sulfurique à 1/2 molécule-gramme par litre. On constate que pour neutraliser l'excès de cet acide il faut 37 cm³ de soude normale.

Après avoir formulé les réactions, calculer la masse d'acétamide formé et le rendement de cette préparation de l'acétamide.

O = 16, **N** = 14, **C** = 12, **H** = 1. (*S. E. Lille.*)

95. 1° On fait bouillir une solution aqueuse contenant 8,85 g d'acétamide avec un excès de soude et l'on condense les vapeurs alcalines qui se dégagent dans 200 cm³ d'une liqueur normale refroidie d'acide sulfurique. Calculer la masse de soude caustique nécessaire pour neutraliser complètement la liqueur acide, après absorption des vapeurs alcalines.

2° Le résidu de l'action de la soude sur l'acétamide est ensuite desséché, puis calciné avec la chaux sodée. En admettant qu'il se forme, dans ce cas, du méthane pur, calculer le volume qu'on peut en obtenir, la mesure étant faite sur la cuve à eau, à la température de 23° et à la pression de 767 mm de mercure.

Volume moléculaire-gramme des gaz à 0° et 760 mm : 22,4 l.

Coefficient de dilatation des gaz : $\frac{1}{273}$.

Maximum de tension de la vapeur d'eau, à 23° : 21 mm.

Masses atomiques : O = 16, H = 1, C = 12, N = 14, Na = 23.

(*M. E. Alger.*

96. 0,295 g d'une substance organique azotée chauffée avec de l'oxyde de cuivre ont fourni 0,440 g de gaz carbonique et 0,225 g d'eau.

0,315 g ont fourni 63,7 cm³ d'azote mesurés sur la cuve à eau à 15° et sous la pression de 762 mm de mercure. La tension de vapeur d'eau à 15° étant 12,7 mm de mercure et la densité de vapeur de la substance étant 2,05, on demande :

1° la composition centésimale du corps étudié;

2° sa formule brute;

3° la formule développée et le nom du composé, sachant que la substance chauffée à 100° avec une solution de soude donne un dégagement de gaz ammoniac.

C = 12, **O** = 16, **H** = 1, **N** = 14.

(*M. E. Alger.*)

97. Un composé organique contient C, H, O, N. L'analyse donne pour 0,780 g du composé 1,47 g d'anhydrique carbonique, 0,66 g d'eau et 86,5 cm³ d'azote. Ce dernier est recueilli sur la cuve à eau; les niveaux sont les mêmes à l'intérieur et à l'extérieur de l'éprouvette; la pression est de 74 cm de mercure; la température, de 25°. On admettra que la pression maximum de la vapeur d'eau à 25° est de 2,36 cm de mercure.

1° Indiquer rapidement comment on effectue cette analyse.

2° Trouver la composition et la formule brute du corps, sachant que la molécule ne contient qu'un atome d'azote.

3° Chercher la formule développée, sachant qu'elle est à chaîne ouverte, que les atomes de carbone sont tous réunis les uns aux autres par des liaisons simples et qu'ils ne portent pas de radicaux OH.

Y a-t-il des isomères?

C = 12; **H** = 1; **N** = 14; **O** = 16.

(*M. E. Madagascar.*)

98. Pour réaliser l'analyse d'une substance organique, A, composée de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote, on fait les deux opérations suivantes :

a) On brûle par l'oxyde de cuivre 0,3558 g de la substance A; l'augmentation de poids des tubes à potasse est 0,5306 g et l'augmentation de poids des tubes à ponce sulfurique est 0,2714 g.

b) On chauffe en présence de chaux sodée 1,0286 g de la substance A et l'on recueille, dans 20 cm³ d'une solution normale d'acide sulfurique, l'ammoniac qui se dégage. Après décomposition complète de la substance A, on dose l'acide sulfurique non neutralisé et l'on trouve qu'il reste l'acide primitivement contenu dans 2,6 cm³ de la solution normale.

1° Déduire de ces données la composition centésimale de la substance A.

2° 0,5 g de A sont dissous dans 100 g d'acide acétique; on observe un abaissement du point de congélation de l'acide acétique égal à 0,27 °C. Déterminer la formule brute de la substance A et donner sa masse moléculaire exacte.

La constante cryoscopique de l'acide acétique est 3 180.

3° Un poids x de la substance A est chauffé à 100 °C avec de l'acide sulfurique; il se forme du sulfate d'ammonium, tandis qu'un acide organique volatil, B, se dégage. Écrire l'équation de la réaction; donner le nom du composé A ainsi que sa formule développée.

4° On recueille l'acide B dans une solution de soude. Lorsque la réaction, qu'on suppose totale, est achevée, on évapore le liquide et l'on recueille le sel de sodium sec. Celui-ci est chauffé à 400 °C avec de la chaux sodée. Écrire la nouvelle réaction obtenue.

Au cours de cette réaction, on recueille 544 cm³ d'un gaz, dont on dira le nom. Sachant que ce volume est mesuré à 20 °C sous une pression de 750 mm de mercure, on demande le poids x de substance A d'où l'on est parti.

C = 12; **H** = 1; **O** = 16; **N** = 14. (*M. E. Mexico.*)

COMPOSÉS CYCLIQUES.

99. Un composé organique A, extrait des fleurs de jasmin, est traité par la soude : on obtient de l'acétate de sodium et un alcool primaire B.

Quelle est la fonction chimique du composé A?

2° Cet alcool B, par oxydation douce, est transformé totalement en un composé B′ non miscible à l'eau, colorant en mauve la fuchsine décolorée par l'anhydride sulfureux; l'analyse de B′ donne les résultats suivants :

Pour 6,300 g de carbone, B′ contient 0,450 g d'hydrogène et 1,200 g d'oxygène.

Une solution de 2,000 g de B′ dans 100,0 g de benzène commence à se congeler à 4,55 °C, alors que le benzène pur, dont la constante cryométrique est 5 000, se congèle à 5,50 °C.

On demande la formule brute du composé B′.

3° L'étude chimique de B′ montre en outre que sa molécule contient un noyau benzénique.

En déduire les formules développées des composés B′, B et A et écrire la réaction de la soude sur A. On donne C = 12, H = 1, O = 16. (*S. E. Métropole* 1953.)

100. Un carburant de densité 0,8028 a été obtenu par mélange (effectué sans variation appréciable de volume) d'alcool éthylique absolu et de benzène, dont les densités sont respectivement 0,780 et 0,880. On demande :

1° Le volume d'air strictement nécessaire pour brûler complètement 1 volume de vapeur obtenue par vaporisation totale de ce carburant, en supposant les volumes de vapeur et d'air mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression;

2° La composition centésimale en volume du mélange gazeux résultant de la combustion, en supposant la vapeur d'eau condensée.

On prendra : H = 1, O = 16, C = 12. (*M. E. Aix-Marseille.*)

101. On prépare du nitrobenzène en partant de 10 g de benzène. Le rendement atteint 60/100 de la valeur théorique.

Le nitrobenzène ainsi produit est dissous dans 1 l d'éther de densité 0,72.

1° Quel est le poids de nitrobenzène obtenu? 2° Quelle est l'élévation du point d'ébullition de l'éther chargé de nitrobenzène, sachant que 1 g d'aniline dissous dans 100 g d'éther en élève le point d'ébullition de 0,23°?

C = 12, **H** = 1, **O** = 16, **N** = 14.

(*M. E. Lille.*)

102. 1° Un échantillon de carbure de calcium pesant 50 g traité par un excès d'eau fournit 18,5 l d'acétylène pur, volume mesuré à la température de 20 °C sous une pression de 74 cm de mercure. Quel est le degré de pureté de cet échantillon?

2° Quel volume d'oxygène, mesuré dans les mêmes conditions, assurerait la combustion complète de cet acétylène?

3° Quel poids maximum de chlore l'acétylène serait-il capable de fixer?

4° Chauffé dans une cloche courbe, sur un bain de mercure, l'acétylène fournit 18 g de benzène. Quel est le rendement de la transformation?

5° Quel poids de nitrobenzène pourrait-on obtenir par un traitement dont on indiquera le principe?

C = 12, **O** = 16, **N** = 14, **Cl** = 35,5, **Ca** = 40.

(*S. E. Nancy.*)

103. On fait réagir 500 kg de benzine sur un mélange de 900 kg d'acide sulfurique à 96 % et de 720 kg d'acide azotique à 66 %. On admettra que la benzine est entièrement transformée en nitrobenzine et que la nitrobenzine se laisse séparer intégralement par décantation du mélange résiduel d'acides sulfurique et azotique plus lourd. On demande :

1° le poids de nitrobenzine formée et le poids du mélange résiduel des deux acides;

2° la composition centésimale de ce mélange résiduel d'acides;

3° le volume de solution normale de soude (40 g de NaOH par litre) nécessaire pour neutraliser 1 g de mélange résiduel d'acides;

4° les poids d'acide sulfurique à 100 % et d'acide azotique à 90 % à ajouter au mélange résiduel d'acides pour transformer ce mélange résiduel en un mélange d'acides ayant la même composition que celui ayant servi initialement à la nitration de la benzine.

H = 1; **C** = 12; **O** = 16; **N** = 14; **Na** = 23; **S** = 32.

(*M. E. Montpellier.*)

NOTICES BIOGRAPHIQUES

AMPÈRE (André-Marie) (1775-1836). Né à Lyon; mort à Marseille.

Illustre mathématicien et physicien français. Montra dès son enfance des dispositions remarquables pour les mathématiques; s'occupa tour à tour avec succès de science, poésie, littérature, philosophie. Surtout célèbre par ses travaux en Électricité où la fameuse expérience d'Œrsted l'engagea sur la voie de l'Électromagnétisme. En chimie, il fut, en France, un chaleureux défenseur de la théorie atomique proposée par le savant italien Avogadro.

ARRHENIUS (Svante) (1859-1927). Né à Wyk (Upsal).

Savant suédois, dont la *Théorie des ions*, proposée en 1887, a marqué une date fondamentale dans l'histoire des Sciences, par les éclaircissements qu'elle a apportés à la chimie des solutions.

AVOGADRO (Amedeo) (1776-1856).

Chimiste italien. Il formula le premier l'hypothèse suivante : Des volumes égaux de tous les gaz, pris dans les mêmes conditions, renferment le même nombre de molécules (hypothèse d'Avogadro).

BERNOULLI (Daniel) (1700-1782) né à Groningue, mort à Bâle.

Descendant d'une famille hollandaise, réfugiée à Bâle, qui a compté deux célèbres mathématiciens : *Jacques* et *Jean*. Fut à la fois philosophe, physicien, médecin. Eut le premier l'idée du désordre moléculaire dans les gaz.

BERTHOLLET (Claude-Louis, comte de) (1748-1822). Né à Talloires, mort à Arcueil.

Célèbre chimiste français, courageux et désintéressé, dont les travaux ont été surtout orientés vers les applications pratiques (blanchiment, purification des eaux, fabrication de la poudre...). Il accompagna Bonaparte en Égypte. Resté longtemps attaché aux idées anciennes, il se rallia, en 1785, aux conceptions de *Lavoisier*.

BERTHELOT (Pierre-Eugène-Marcelin) (1827-1907). Né et mort à Paris.

Fils d'un médecin. Se signala de bonne heure par sa mémoire surprenante et ses aptitudes à la recherche chimique, à l'histoire et à la philosophie des sciences. Après une thèse remarquable sur la reproduction des corps gras naturels, se consacra à la *synthèse organique*, la *thermochimie*, la *mécanique chimique*, l'étude des *explosifs*. Fut choisi en 1881 comme sénateur et devint ministre en 1895. Un des savants les plus éminents du siècle dernier.

BOHR (Niels). Physicien danois contemporain, né à Copenhague en 1885.

Spécialisé dans les recherches atomiques. Prix Nobel en 1922.

DE BROGLIE (Louis) Physicien français contemporain, né en 1892.

S'est illustré en présentant, en 1924, avec sa *Mécanique ondulatoire*, une remarquable synthèse entre deux aspects opposés des phénomènes physiques : matière et rayonnement. Prix Nobel en 1929.

CHEVREUL (Marie-Eugène) (1786-1889). Né à Angers, mort à Paris.

Célèbre chimiste français dont les recherches furent capitales pour déterminer la nature des corps gras d'origine animale. Mit au point la fabrication des bougies d'acide stéarique.

CRAFTS (James-Mason) (1832-1917).
Chimiste américain, élève de *Wurtz*. Collaborateur de *Friedel*, pour les synthèses organiques.

CROOKES (William) (1832-1919).
Physicien et chimiste anglais né à Londres. S'intéressa à l'électricité et à la chimie théorique. On lui doit la découverte du *Thallium*, l'invention du *radiomètre* et d'un tube pour la décharge électrique dans les gaz raréfiés.

DALTON (Jean) (1766-1844), né à Eaglesfield, mort à Manchester.
Physicien, chimiste et naturaliste anglais. Effectua des travaux importants sur les fluides, les chaleurs spécifiques, la vision (daltonisme). Apporta des perfectionnements à la théorie atomique.

DAVY (Humphry) (1778-1829). Né à Peuzance (Cornouailles), mort à Genève.
Prestigieux savant anglais, de modeste origine. Ses études sur le fonctionnement des piles le conduisirent à la découverte, par l'électrolyse, du potassium et du sodium. Son nom est resté attaché à un type de lampe de sécurité, à l'usage des mineurs.

DUMAS (Jean-Baptiste) (1800-1884). Né à Alès, mort à Cannes.
Illustre chimiste français dont la vie fut partagée entre de remarquables travaux scientifiques et des charges publiques importantes. Auteur de recherches sur les densités de vapeurs et sur la détermination précise de nombreux poids atomiques. Ses *Leçons de Philosophie chimique*, professées au Collège de France, sont restées célèbres.

EINSTEIN (Albert) (1879-1955). Né à Ulm (Würtemberg), mort à Princeton (États-Unis).
Génial mathématicien et physicien. Ses travaux sur la *Théorie de la Relativité*, dont la publication a commencé en 1905, ont opéré une véritable révolution dans le monde scientifique. La relation d'Einstein entre la masse et l'énergie : $W = m \times c^2$ régit la physique moderne. Prix Nobel en 1921.

FARADAY (Michael) (1791-1867).
Illustre physicien et chimiste anglais, surtout célèbre par ses recherches fondamentales en Électricité (électrolyse) et Magnétisme. Découvrit, en 1882, les phénomènes d'Induction électromagnétique, d'où devait sortir toute l'électrotechnique moderne.

FRIEDEL (Charles) (1832-1899). Chimiste et minéralogiste français, né à Strasbourg, mort à Montauban.
Ses recherches, en collaboration avec *Crafts*, ont surtout porté sur la chimie des carbures d'hydrogène et de leurs dérivés.

GAY-LUSSAC (Joseph-Louis) (1778-1850). Né à Saint-Léonard (Haute-Vienne), mort à Paris.
Célèbre physicien et chimiste français. D'une très grande habileté expérimentale, il perfectionna le baromètre, découvrit en Chimie les lois volumétriques qui portent son nom et en Physique la loi de la dilatation des gaz.

GERHARDT (Charles-Frédéric) (1816-1856). Né et mort à Strasbourg.
Chimiste français. Combattit vigoureusement pour faire triompher la Théorie atomique. Ses vues générales (notions de *types* analogues, de *séries homologues*) ont permis de simplifier l'étude de la Chimie.

HOFMANN (Auguste-Guillaume) (1818-1892). Né à Giessen, mort à Berlin.
Chimiste allemand, surtout célèbre par ses travaux sur les colorants.

KÉKULÉ (Frédéric-Auguste) (1829-1896). Né à Darmstadt, mort à Bonn.
Chimiste allemand, surtout connu pour ses recherches sur le *benzène*. La formule hexagonale, qu'il proposa en 1865, a très longtemps servi de modèle pour représenter les molécules des composés organiques de la série aromatique.

KOLBE (Adolphe-Hermann) (1818-1884). Né près de Gœttingue, mort à Leipzig.
Chimiste organicien allemand. Ses travaux ont porté principalement sur l'acide acétique et le phénol.

LANDOLT (Hans) (1831-1910). Né à Zurich, mort à Berlin.
Chimiste allemand; un des créateurs de la *chimie-physique*.

LE BEL (Joseph-Achille) (1847-1930). Né à Pechelbronn.
Chimiste français; préparateur de Balard, puis de Wurtz; enfin directeur de l'exploitation des pétroles d'Alsace. Il est considéré, avec Vant'Hoff, comme le fondateur de la *stéréochimie*.

LIEBIG (Justus, baron de) (1803-1873). Né à Darmstadt, mort à Munich.
Chimiste allemand dont les travaux ont permis la mise au point des méthodes fondamentales d'analyse des composés organiques.

MENDÉLÉEFF (Dimitri) (1834-1907). Né à Tobolsk.
Célèbre chimiste russe. Après avoir travaillé au laboratoire de Wurtz, il fit progresser la chimie du pétrole, en Pensylvanie et au Caucase. Il proposa, en 1879 une *classification périodique des éléments* qui, perfectionnée et complétée, domine la chimie moderne.

MEYER (Victor) (1848-1897). Né à Berlin.
Chimiste allemand; ses recherches ont porté sur les densités de vapeur et la chimie organique.

MILLIKAN (Robert-Andrews) (1868-1953). Né à Morrison (Illinois), mort à Pasadena (Californie).
Physicien américain, auteur d'une expérience célèbre qui lui permit de déterminer la *charge de l'électron*. Ses travaux en Physique théorique et expérimentale ont porté sur l'exploration de la haute atmosphère.

MOISSAN (Henri) (1852-1907). Né et mort à Paris.
Chimiste français, connu par ses travaux sur le *fluor* et le *four électrique à arc*.

OSTWALD (Guillaume) (1853-1932). Né à Riga.
Chimiste et philosophe allemand. Ses travaux les plus connus concernent la conductivité électrique des acides organiques dans l'eau (*loi d'Ostwald*) et la *catalyse* (synthèse de l'acide nitrique).

PASTEUR (Louis) (1822-1895). Né à Dôle, mort à Villeneuve-l'Étang.
Illustre savant français. Tour à tour professeur à Dijon, Strasbourg, Lille, Paris. L'origine de ses recherches, en chimie, fut le *pouvoir rotatoire* de certaines substances, dû à une dissymétrie moléculaire qui lui semblait être liée à la vie. Entraîné de là vers les fermentations, puis vers les germes qui les produisent et vers les maladies contagieuses il a exercé une influence décisive sur le développement des méthodes de la médecine.

PERRIN (Jean) (1870-1942). Né à Lille.
Physicien français, auteur d'importants travaux de Physique théorique et expérimentale (Rayons cathodiques, Rayons X, molécules et atomes...) Prix Nobel en 1921.

PROUST (Louis-Joseph) (1754-1826). Né et mort à Angers.
Chimiste français qui travailla longtemps en Espagne. Un des fondateurs de l'*analyse par voie humide*. Travaux sur les sucres du raisin.

RAOULT (François-Marie) (1830-1901). Né à Fournes (Nord), mort à Grenoble.
Professa longtemps à Grenoble. La *cryométrie* et la *tonométrie* (étude de la modification de la pression maximum de vapeur des liquides, par dissolution) lui sont à peu près entièrement dues.

RICHTER (Jérémie-Benjamin) (1762-1807). Né à Hirschberg, mort à Berlin.
Chimiste allemand surtout connu pour ses travaux d'analyse quantitative qui le conduisirent à la *loi des nombres proportionnels*.

RUTHERFORD (Ernest) (1871-1938). Physicien anglais, né à Nelson (Nouvelle-Zélande), mort à Cambridge.
Il a contribué à l'étude de la radioactivité et à celle de l'ionisation des gaz. On lui doit la première *transmutation provoquée* réussie au laboratoire en 1919. Prix Nobel en 1908.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Henri) (1818-1881). Né aux Antilles, mort à Boulogne-sur-Seine.
Célèbre chimiste français dont les travaux furent orientés surtout vers la chimie des métaux. Par ses études expérimentales sur les *réactions équilibrées*, il a été un des fondateurs de la chimie-physique.

STAS (Jean-Servais) (1813-1891). Né à Louvain.
Chimiste belge, auteur de très nombreuses déterminations précises de masses atomiques, par des méthodes chimiques.

URBAIN (Georges) (1872-1938). Né et mort à Paris.
Chimiste français. Il a consacré toute une vie de travaux à l'étude des *terres-rares*.

VANT'HOFF (Jacobus-Hendrikus) (1852-1911). Né à Rotterdam.
Physicien et chimiste hollandais. Fondateur, avec *Le Bel*, qu'il connut pendant son séjour au laboratoire de *Wurtz*, de la *stéréochimie*. A laissé d'importants travaux de dynamique chimique sur les *réactions équilibrées* (influence de la température).

WENZEL (Charles-Frédéric) (1740-1793).
Chimiste et médecin allemand. Surtout célèbre par un ouvrage : *Leçons sur l'affinité des corps* (1779), où se trouve établie la loi des nombres proportionnels.

WOHLER (Frédéric) (1800-1882).
Chimiste allemand, auteur de travaux sur l'aluminium, le silicium, le platine. Son nom reste attaché à la première synthèse de Chimie organique, celle de l'*urée*, réalisée en 1828.

WURTZ (Charles-Adolphe) (1817-1884). Né à Strasbourg, mort à Paris.
Médecin, chimiste de haute valeur. Auteur de nombreux travaux et ouvrages de Chimie. Il a renouvelé l'enseignement de cette science en se faisant, en France, l'apôtre de la théorie atomique.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

AVERTISSEMENT 5

CHIMIE GÉNÉRALE

CHAPITRE I. — Analyse immédiate 9
— II. — Le corps pur 26
— III. — Notion sur la structure des atomes 36
LECTURE : La classification périodique des éléments 48
— IV. — Les édifices atomiques 51
— V. — Détermination des masses moléculaires 75
— VI. — Représentation des structures 96
LECTURE : Un siècle de l'histoire des atomes 115

CHIMIE ORGANIQUE

— VII. — Analyse organique élémentaire 121
— VIII. — Méthane 141
— IX. — Éthylène 160
— X. — Acétylène 173
LECTURE : Deux grands chimistes organiciens 191
— XI. — Alcool éthylique 196
— XII. — Aldéhyde acétique 213
— XIII. — Glucose 224
— XIV. — Acide acétique 233
— XV. — Estérification. Hydrolyse. Saponification 250
LECTURE : Recherches sur les affinités 264
— XVI. — Corps gras-Glycérine 268
— XVII. — Éthylamine 277
— XVIII. — Acétamide 283
— XIX. — Benzène 290
LECTURE : L'élément carbone 306
— XX. — Phénol 309
— XXI. — Aniline 321
LECTURE : Les matières plastiques, corps purs créés par la synthèse 328

PROBLÈMES 333

NOTICES BIOGRAPHIQUES 350

Imprimé en France par BRODARD-TAUPIN, Imprimeur-Relieur, Coulommiers-Paris.
57443-VII-10-1961. — Dépôt légal : n° 3930. — 4e trimestre 1961.